CHEMICAL LIBRARY
NOV 15 1921

1921. No. 23 u. 24.

JOURNAL

für

PRAKTISCHE

CHEMIE

GEGRÜNDET VON OTTO LINNÉ ERDMANN
FORTGESETZT VON HERMANN KOLBE UND E. v. MEYER

HERAUSGEGEBEN VON

J. BREDT, TH. CURTIUS, K. ELBS,
O. FISCHER, F. FOERSTER, B. RASSOW

NEUE FOLGE, BAND 102.

ELFTES BIS ZWÖLFTES HEFT.

MIT EINER TAFEL.

LEIPZIG.
VERLAG VON JOHANN AMBROSIUS BARTH.
DÖRRIENSTRASSE 16.

Dieses Heft enthält das Register für die Bände 101 u. 102.

Bestellungen auf das „Journal" werden von allen Buchhandlungen und von der Verlagsbuchhandlung angenommen. Preis für Band 102 ℳ 50.—.
Nach dem Auslande mit Valuta-Aufschlag.
Ausgegeben im Oktober 1921.

Inhalt.

Mitteilungen aus dem chemischen Institut der Universität Heidelberg.

160. E. Knoevenagel und G. Oelbermann: Untersuchungen aus der Citralreihe. Zur optischen Konstitutionsbestimmung von Verbindungen der Citralreihe. (Hierzu Tafel I) 1

Alfred Eckert und Gertrud Endler: Einige Derivate des 2-Methylanthrachinons 1

A. Eckert und F. Seidel: Über die Austauschfähigkeit von Halogen in halogensubstituierten Phtalsäuren 1

Alfred Eckert: Über Octochloranthrachinon 3

Alfred Eckert: Notiz über Pentabrombenzol 3

Wilhelm Steinkopf und Gustav Schwen: Über die Darstellung von Brommethyl 3

Autorenregister 3

Sachregister 3

Formelregister 3

Wiederabdruck der im Journal für praktische Chemie veröffentlichten Abhandlungen ohne vorherige Genehmigung ist nicht gestattet.

Für die Aufnahme von Dissertationen gelten besondere Bedingungen, welche vom Verlag bekannt gegeben werden.

Manuskripte sind zu senden an den
Verlag von Johann Ambrosius Barth, Leipzig, Dörrienstr. 16.

Mitteilungen aus dem chemischen Institut der Universität Heidelberg.

160. Untersuchungen in der Citralreihe[1]);

von

E. Knoevenagel und **G. Oelbermann.**

Zur optischen Konstitutionsbestimmung von Verbindungen der Citralreihe.

(Eingegangen am 17. Juni 1921.)

(Hierzu Tabellen auf Tafel I.)

Früher sah man in der Molekularrefraktion und -dispersion eine rein additive Eigenschaft der Moleküle; erst in den letzten Jahrzehnten hat sich, hauptsächlich durch die Arbeiten von Landolt, Brühl und Eykman herausgestellt, daß auch der Bau der Moleküle einen Einfluß auf diese Eigenschaft ausübt. Den hieraus sich ergebenden Gesetzmäßigkeiten sind besonders Auwers und Eisenlohr nachgegangen und haben, auf die Arbeiten von Brühl[2]) gestützt, die Molekularrefraktion und -dispersion zu einem brauchbaren Hilfsmittel für die Miterforschung der Konstitution organischer Verbindungen ausgebaut.[3])

Besonders zur Beleuchtung der Konstitutionen isomerer organischer Verbindungen, bei denen die chemischen Methoden

---

[1]) Fortsetzung der Veröffentlichung: dies. Journ. [2] 97, 288 (1918).

[2]) Ber. 40, 878 u. 1153 (1907).

[3]) Dies. Journ. [2] 82, 65 u. Fort. (1910). Eisenlohr, Habilitationsschrift, Greifswald 1910. Eisenlohr, Spektrochemie organischer Verbindungen, Verlag Enke, Stuttgart 1912. Die Seitenangaben hinter dem Namen Eisenlohr beziehen sich auf dieses Buch, worin er auf Grund zahlreichen Materials für die einzelnen Möglichkeiten der gegenseitigen optischen Beeinflussung der Doppelbindungen spezifische Normalwerte zusammengestellt hat.

zur eindeutigen Entscheidung der Fragen nicht ausreichen, leistet die Molekularrefraktion und -dispersion oft wertvolle Hilfe.

Um derartige zahlreiche isomere Verbindungen handelt es sich in der Citralreihe, in der die Aufstellung von Strukturformeln trotz synthetischer Gewinnung und chemischer Durchforschung vielfach große Schwierigkeiten bereitet.

Die vorliegende Untersuchung über Konstitutionsbeurteilung bei Verbindungen der Citralreihe auf optischem Wege nimmt größtenteils Bezug auf frühere Arbeiten von E. Knoevenagel und seinen Schülern, die in dieser Zeitschrift **97**, 288 (1918) zusammengestellt sind; sie löst das dort auf S. 302 Anm. 1 gegebene Versprechen ein, auch die optischen Daten zur Beurteilung der Konstitution heranzuziehen.

Die optischen Bestimmungen.

Zum Messen der optischen Konstanten wurde das große Pulfrichsche Refraktometer, Neukonstruktion der Firma Zeiss, Jena, mit den Prismen Ia ($n_D^{20°} = 1{,}62100$) und IIb ($n_D^{20°} = 1{,}74735$) benutzt. Eine genaue Beschreibung des Apparates und der Arbeitsweise ist in dem refraktometrischen Hilfsbuch von Roth und Eisenlohr, Verlag von Veit & Comp., Leipzig (1911) gegeben. Die Temperatur im Refraktometer wurde mittels eines Thermostaten und einer kleinen Zentrifugalpumpe auf 20,0° gehalten. Die Schwankungen betrugen nach oben und unten $^1/_{50}{}^0$.

Als Lichtquellen wurden mit Wasserstoff und Helium gefüllte Geisslersche Röhren (Zeiss, Jena und Goetze, Leipzig) benutzt, und zwar für die Messungen die hellsten Linien des Wasserstoffspektrums H_α, H_β und H_γ und die gelbe Linie des Heliums (He_{D_3}) an Stelle der Natriumlinie (Na_D). Die gelbe Heliumlinie kann ohne weiteres für die Natriumlinie angewandt werden, da der Unterschied der Molekularrefraktionen eines und desselben Körpers in bezug auf die beiden Linien weit innerhalb der Fehlergrenze liegt. Das Heliumrohr ist sauberer und handlicher im Gebrauch als die Natriumflamme und sendet keine störenden Wärmestrahlen aus. Mittels einer Quecksilberwippe konnten beide Röhren während des Betriebes leicht abwechselnd eingeschaltet und durch einen Widerstand die Lichtstärke variiert werden.

Das Ablesen der Linie H_γ verursachte oft, infolge Gelbfärbung der Substanzen, Schwierigkeiten, so daß die Fehler der Molekulardispersion $M_\gamma - M_\alpha$ öfters die angegebene Grenze überschreiten.

Die Messungen der zu untersuchenden Flüssigkeiten wurden sofort nach ihrer fraktionierten Destillation im Vakuum ausgeführt, da die Körper der Citralreihe sehr große Neigung zur Polymerisation und Oxydation zeigen, die wohl öfter schon während der Destillation eingesetzt hatte.

Die Reinigung durch Destillation.

Zur Reinigung der Körper diente ein in allen Teilen eingeschliffener Destillationsapparat mit 6 Vorlagen. Die fraktionierten Destillationen wurden mit Hilfe einer Wasserstrahlluftpumpe bei etwa 12—20 mm Druck vorgenommen, oder mit einer Quecksilberluftpumpe nach Gaede im Hochvakuum, wobei mittels eines Spiralvakuummeters (nach v. Reden) Drucke von $^1/_{200}$—$^1/_{3000}$ mm gemessen wurden.

Ein genauer Siedepunkt konnte bei der Destillation im Hochvakuum oft nicht mehr festgestellt werden, so daß man in diesen Fällen nur von einem Übergehen bei den betreffenden Temperaturen sprechen kann. Die Trennung der Stoffe von höher siedenden Anteilen wurde jedoch auch hierbei und zwar, worauf es z. B. beim α-Citrylidenacetessigester besonders ankam, bei möglichst niedrigen Temperaturen erreicht.

Zur Dichtebestimmung diente ein Pyknometer nach Sprenger.[1]) Die Bestimmungen wurden bei 20,0—20,1° und stets doppelt ausgeführt.

Die Berechnung der theoretischen sowie der experimentell erhaltenen Werte erfolgte nach den Angaben von Roth und Eisenlohr.[2])

Citral.

Eine ältere Sendung Citral von der Firma Heine & Co., in gefüllten Flaschen aufbewahrt, hatte im rohen Zustande den Brechungsexponenten $n_{He}^{20°} = 1{,}48865$.

[1]) Roth und Eisenlohr, Refraktometrisches Hilfsbuch (1911), S. 69 und 74.

[2]) Roth und Eisenlohr, Refraktometrisches Hilfsbuch (1911), S. 88—91 und S. 96—99.

Eine Fraktionierung bei 12 mm zeigte folgende Daten:

	Menge:	Siedepunkte:	Brechungsexponenten: $n_{He_{D_2}}^{20^\circ}$
Vorlauf	26 %	bis 107°	1,48771
Hauptfraktion .	50 „	107—108°	1,48779
Nachlauf . . .	19 „	108—112°	1,48829
Rückstand . . .	5 „	über 112°	

Durch 16stündiges Erhitzen der erhaltenen Hauptfraktion auf 100° läßt sich die Polymerisationsfähigkeit feststellen: Bei 1 mm Druck ging die Hauptmenge bei 73° über, n = 1,48786. Der bedeutende Rückstand, ca. 20 %, zeigte den Brechungsexponenten n = 1,49832.

Beim Abkühlen in flüssiger Luft (−190°) erstarrt Citral glasartig klar und wird darauf von vielen kleinen Rissen durchsetzt, die ihm ein krystallisiertes Aussehen verleihen. Nach 48stündiger Abkühlung in einem mit Korkstopfen geschlossenen Gefäß war ein schwacher Anstieg des Brechungsexponenten zu bemerken, von n = 1,48786 auf n = 1,48821.

Eine andere Probe wurde 432 Stunden in einem Gefäß mit eingeschliffenem Glasstopfen in flüssiger Luft gekühlt. Diese Probe zeigte vor der Kühlung den Brechungsexponenten n = 1,48786 und sofort nach der Kühlung n = 1,48743. Dieser Wert nahm langsam zu und hatte in 12 Stunden den früheren Wert wieder erreicht, ob durch Polymerisation oder durch Rückgang irgendwelcher intramolekularer Veränderungen, ist nicht sicher.

Eine neue Sendung Citral von der Firma Heine & Co. wurde sofort nach dem Eintreffen untersucht: Die Hauptmenge ging unter einem Druck von 16 mm bei 111—113° über (ca. 78 %), Vorlauf bis 111° (9 %), Nachlauf 113—120° (8 %), Rückstand (ca. 5 %). Die optischen Daten der Hauptfraktion sind in der Tab. III mitgeteilt. Diese Fraktion wurde im Hochvakuum, unter $^1/_{3000}$ mm, dreimal bei einer Badtemperatur von 40—80° überdestilliert (nicht fraktioniert). Die optischen Daten erfuhren dabei keine Veränderung. Hierauf wurde das so gereinigte Citral bei etwa $^1/_{400}$ mm Druck fraktioniert. Die Hauptmenge ging zwischen 51 und 73° über (111—113° bei 16 mm), sie wurde in vier Fraktionen zerlegt, die mit steigender Siedetemperatur steigende Dichten und fallende Molekularrefrak-

tionen zeigten. Die spezifischen Dispersionen blieben unterhalb der Fehlergrenze gleich.

Diese vier Fraktionen wurden optisch gemessen und dann 300 Stunden in gefüllten und mit eingeschliffenen Stopfen gut verschlossenen Flaschen im Äther-Kohlensäuregemisch auf -80^0 gekühlt, und darauf sofort wieder gemessen. Bereits 10 Minuten nach Entnahme aus der Kältemischung zeigten sämtliche Fraktionen ihre Ausgangswerte. Ein vorübergehendes Fallen war bei keiner zu bemerken. Eine Veränderung der Werte durch tiefe Temperaturen war mithin hier nicht festzustellen. Die Brechungswerte und die Dichten bei $20{,}0^0$ sind in Tab. III mitgeteilt.

Dieselben Fraktionen wurden nach 3 Monate langem Stehen bei Zimmertemperatur in denselben verschlossenen Flaschen nochmals optisch untersucht und dabei ein starker Anstieg der Dichten und ein Fallen der Molekularrefraktionen festgestellt, vermutlich infolge von Polymerisation oder Oxydation oder beiden Vorgängen zugleich. Näheres in Tab. III und in I und II.

Nach Tiemann[1]) und seinen Mitarbeitern und nach Harries und Himmelmann[2]) besteht das Citral aus zwei isomeren Spielarten, deren Verschiedenheit nicht in einer Verschiebung der Doppelbindungen zu suchen ist, sondern wahrscheinlich auf Stereoisomerie beruht. Betrachtet man die Stellung der Doppelbindungen in der Formel des Citrals, so erkennt man bei beiden Modifikationen folgendes, schwach gestörtes konjugiertes System:

$$-C(R)=CH-CH=O\,.$$

Dieses gibt nach Eisenlohr (S. 126) eine spezifische Normalexaltation von $E\Sigma_{Refr.} = 1{,}25$ und $E\Sigma_{Disp.} = 45\,\%$, Werte, die mit den von Auwers und Eisenlohr für Citral erhaltenen, sowie mit den hier ermittelten gut übereinstimmen (Tab. III).

Pseudojonon.

Pseudojonon wurde mehrmals unter 13 mm Druck fraktioniert und hierauf die einzelnen Fraktionen optisch untersucht.

Das Prisma IIb erlaubte hierbei nicht, die violette Wasserstofflinie abzulesen, so daß die Messungen mit Prisma Ia

[1]) Ber. **33** I, 877 (1900). [2]) Ber. **40** III, 2823 (1907).

wiederholt wurden. Besonders zu bemerken ist, daß beim Pseudojonon die Linien in Prisma I umgekehrt werden, doch hat dies keinen Einfluß auf die Endergebnisse.[1])

300 stündige Kühlung auf -190^0 hatte keine Veränderung der optischen Werte herbeigeführt.

Die erhaltenen Werte sind in der Tab. IV zusammengestellt.

Pseudojonon, ein Kondensationsprodukt von Citral und Aceton, wurde zuerst von Tiemann[2]) hergestellt. Geht man von Tiemanns Formel für Citral aus, so haben die Doppelbindungen im Pseudojonon folgende Lage:

$$-C(R)=CH-CH=CH-C(R)=O\,,$$

es handelt sich also um ein gehäuftes, doppeltgestörtes System konjugierter Doppelbindungen, das nach Eisenlohr (S. 134) folgende Daten zeigen müßte:

$$E\,\Sigma_{Refr.} \text{ etwas über } 2{,}7 \text{ und } E\,\Sigma_{Disp.} \text{ über } 110\,\%.$$

Diese Werte stimmen sehr gut mit den erhaltenen (Tab. IV) überein.

α- und β-Jonon: Diese beiden Ketone wurden zuerst von Tiemann und Krüger[3]) für Pseudojonon durch Einwirkung von Säuren erhalten. Auwers und Eisenlohr[4]) haben später die optischen Werte für die beiden Körper bestimmt und

$$\text{für } \alpha\text{-Jonon } E\,\Sigma_{Refr.} = 0{,}82 \text{ und } E\,\Sigma_{Disp.} = \text{ca. } 30\,\%,$$

$$\text{für } \beta\text{-Jonon } E\,\Sigma_{Refr.} = 1{,}40 \text{ und } E\,\Sigma_{Disp.} = \text{ca. } 80\,\%$$

gefunden.

Beim α-Jonon liegt folgende Stellung der konjugierten Doppelbindungen vor:

$$-CH=CH-C(R)=O\,,$$

wofür Eisenlohr (S. 127) die Normalwerte:

$$E\,\Sigma_{Refr.} = 0{,}90 \text{ und } E\,\Sigma_{Disp.} = 30-40\,\%$$

angibt.

Im β-Jonon tritt noch die verschobene Doppelbindung des Ringes hinzu, so daß ein gehäuftes System entsteht:

$$C(R)=C-CH=CH-C(R)=O\,,$$

---

[1]) Roth u. Eisenlohr, Refraktometr. Hilfsbuch (1911), S. 13 (III).
[2]) Ber. 26 c, 2675 (1893).
[3]) Ber. 26 c, 2675 (1893) und 28 II, 1754 (1895).
[4]) Dies. Journ. [2] 84, 17 u. 68 (1911).

Nach Eisenlohr (S. 134) hat das System:

$$-CH=C(R)-CH=C(R)-C(R)=O$$

folgende Normalexaltationen:

$$E\,\Sigma_{Refr.} = 2{,}1 \text{ und } E\,\Sigma_{Disp.} = 95\ \%.$$

Beim β-Jonon liegt ein ähnliches System vor, bei dem jedoch durch Ringschluß die Werte herabgedrückt sind.

Vom Iron liegen unseres Wissens keine Meßergebnisse vor. Es müßte dieselben Exaltationen ergeben, wie das α-Jonon.

Von den folgenden Verbindungen der Citralreihe sind die genauen Molekularrefraktionen und -dispersionen zum ersten Male bestimmt worden. Es liegen hier teilweise sehr verwickelte Verhältnisse vor, die allein aus den optischen Messungsergebnissen ein genaues Bild nicht zulassen. Es müssen daher noch chemische Aufklärungen, insbesondere durch oxydativen Abbau, hinzukommen, die bisher nur teilweise ausgeführt wurden und nach dem Kriege wegen schwieriger Beschaffung des Materials und anderer dringenderer Untersuchungen noch nicht durchgeführt werden konnten.

Über das Pseudojononacetat und das Isopseudojonon wird an dieser Stelle erstmalig veröffentlicht.

Pseudojononacetat. Formel: Tab. X, **4** (6, 8 oder 10).

Nach einer Vorschrift von Knoevenagel wurden 100 g Pseudojonon in einer Eis–Kochsalzmischung abgekühlt und darauf 5 g sublimiertes Eisenchlorid und tropfenweise unter Rühren 100 g Essigsäureanhydrid innerhalb 1 Stunde bei 0° bis −10° hinzugefügt. Nach weiterem Stehenlassen während 3 Stunden bei −15° wurde in eine Lösung von 300 g kryst. Soda gegossen, das Unlösliche ausgeäthert, über entwässertem Glaubersalz getrocknet und der Äther abdestilliert.

Das rückständige, dunkelbraune Öl (140 g) wurde mit einer Lösung von 180 g Natriumbisulfitlauge in 180 g Wasser vermischt und 15 Stunden am Rückflußkühler lebhaft gekocht. Das hierbei ungelöst gebliebene Öl wurde mehrmals unter 11 mm Druck der fraktionierten Destillation unterworfen.

Die Hauptmenge ging zwischen 118 und 150° über und

reicherte sich nach und nach zwischen 133 und 140° an. Die optischen Daten befinden sich in der Tab. V.

300 stündige Kühlung auf −190° ergab keine Veränderung der Werte.

Eine bei früherer Darstellung vorgenommene Analyse des Pseudojononacetats, $Sdp._{15}$ 145—146°, ergab folgende Werte:

0,1163 g gaben 0,3264 g CO_2 und 0,0985 g H_2O.
0,1086 g gaben 0,3055 g CO_2 und 0,0924 g H_2O.

Berechnet für $C_{15}H_{22}O_2$:		Gefunden:	
C	76,87	76,63	76,72 %
H	9,47	9,48	9,52 „ .

Dem Pseudojononacetat dürfte wohl nur eine ringförmige Konstitution zukommen. Geht man aus von der Formel:

$$(CH_3)_2C{=}CH{-}CH_2{-}CH_2{-}C(CH_3){=}CH{-}\overset{8}{C}H{=}CH{-}\overset{10}{C}O{=}CH_3$$

für Pseudojonon, so kann angenommen werden, die Acetylgruppe lagere sich an den Sauerstoff des Carbonyls und das Essigsäureradikal an das Kohlenstoffatom 8. Dann würde unter gleichzeitiger Verschiebung der einen Doppelbindung ein Zwischenprodukt von folgender Formel entstehen:

$$(CH_3)_2C{=}\overset{3}{C}H{-}CH_2{-}\overset{5}{C}H_2{-}C(CH_3){=}CH{-}\overset{8}{C}H(\cdot O\cdot CO\cdot CH_3){-}CH{=}\overset{10}{C}(\cdot O\cdot CO\cdot CH_3){-}CH_3 .$$

Durch katalytische Einwirkung des Eisenchlorids könnte nun Ringschluß zwischen den Kohlenstoffatomen 8 und 3 oder 10 und 5 eintreten, wobei Essigsäure frei würde und Acetate von den Formeln Tab. X, 4 und 10 entstünden.

Die theoretischen Exaltationen für Formel 4, die eine semicyclische Bindung enthält, würden mit den gefundenen Werten (Tab. IX, 7 und Tab. V) am besten übereinstimmen, während sich nach Formel 10 die Werte $E\,\Sigma_{Refr.} + 0{,}25$ und $E\,\Sigma_{Disp.} + 20\,\%$ hätten ergeben sollen.

Wallach[1]) stellte den Satz auf, daß alle Kohlenwasserstoffe mit semicyclischer Doppelbindung unter dem Einfluß von Säuren diese Bindung leicht in den Kern verlegen. Andererseits sind diese Kohlenwasserstoffe gegen höhere Temperaturen recht stabil. Außerdem wirken Seitenketten und Substituenten am Kern verzögernd auf die Verschiebung ein, z. B. ist bei

[1]) Ann. Chem. **360**, 29 (1908).

Parastellung der Substituenten die Verbindung am labilsten, bei Orthostellung am stabilsten.

Hiernach könnten aus Formel 4 noch zwei verschiedene Isomere entstehen, 6 und 8 in Tab. X. Die Formel 6 ist normal und 8 gibt kleine positive Exaltationen an.

Nimmt man gleichzeitig das Vorliegen verschiedener der oben angegebenen Isomeren an, so ließe sich dadurch die große Siedepunktsdifferenz des frisch dargestellten Acetats erklären, dessen Hauptmenge ziemlich gleichmäßig unter 11 mm zwischen 118 und 150° übergeht.

Isopseudojonon.[1]) Formel: Tab. X, 5 (7, 9 oder 11).

Nach einer Vorschrift von Knoevenagel wurden 70 g Pseudojononacetat mit 28 g Ätzkali in 108 g Wasser und 250 g Alkohol gelöst, 4 Stunden auf dem Wasserbade unter Rückfluß gekocht, hierauf mit 38 g Citronensäure, in wenig Wasser gelöst, neutralisiert und der Alkohol abdestilliert.

Bei der fraktionierten Destillation unter 14 mm Druck ging die Hauptmenge zwischen 123 und 131° über und wurde in drei Fraktionen aufgefangen.

Die optischen Werte der ersten und dritten Fraktion zeigt die Tab. V, ebenso die Messungen derselben Fraktionen nach 5 Jahren. 300 stündiges Kühlen auf −190° erzeugte keine Veränderung der Werte.

Der Körper oxydiert sich sehr leicht. Nach 10 stündigem Stehen im offenen Gefäß war der Brechungsexponent von $n^{20°}_{He_{D_2}} = 1{,}49805$ auf $n^{20°}_{He_{D_3}} = 1{,}50311$ gestiegen und nach 17 Stunden auf $n^{20°}_{He_{D_2}} = 1{,}50350$.

Früher vorgenommene Analyse des Isopseudojonons, $Sdp._{13}$ 128—129°:

0,1017 g gaben 0,3041 g CO_2 und 0,0977 g H_2O.

Berechnet für $C_{13}H_{20}O$:		Gefunden:
C	81,19	81,55 %
H	10,48	10,75 „

Bei Annahme der oben besprochenen möglichen Konstitutionen des Pseudojononacetats muß man für die daraus ent-

[1]) Der Körper wurde Isopseudojonon genannt, weil er durch Isomerisierung aus dem Pseudojonon hervorging.

reicherte sich nach und nach zwischen 133 und 140° an. Die optischen Daten befinden sich in der Tab. V.

300 stündige Kühlung auf −190° ergab keine Veränderung der Werte.

Eine bei früherer Darstellung vorgenommene Analyse des Pseudojononacetats, $Sdp._{15}$ 145—146°, ergab folgende Werte:

0,1163 g gaben 0,3264 g CO_2 und 0,0985 g H_2O.
0,1086 g gaben 0,3055 g CO_2 und 0,0924 g H_2O.

Berechnet für $C_{15}H_{22}O_2$:		Gefunden:	
C	76,87	76,63	76,72 %
H	9,47	9,48	9,52 „ .

Dem Pseudojononacetat dürfte wohl nur eine ringförmige Konstitution zukommen. Geht man aus von der Formel:

$$(CH_3)_2C{=}CH{-}CH_2{-}CH_2{-}C(CH_3){=}CH{-}\overset{8}{C}H{=}CH{-}\overset{10}{C}O{=}CH_3$$

für Pseudojonon, so kann angenommen werden, die Acetylgruppe lagere sich an den Sauerstoff des Carbonyls und das Essigsäureradikal an das Kohlenstoffatom 8. Dann würde unter gleichzeitiger Verschiebung der einen Doppelbindung ein Zwischenprodukt von folgender Formel entstehen:

$$(CH_3)_2C{=}\overset{3}{C}H{-}CH_2{-}\overset{5}{C}H_2{-}C(CH_3){=}CH{-}\overset{8}{C}H(\cdot O\cdot CO\cdot CH_3){-}CH{=}\overset{10}{C}(\cdot O\cdot CO\cdot CH_3){-}CH_3 .$$

Durch katalytische Einwirkung des Eisenchlorids könnte nun Ringschluß zwischen den Kohlenstoffatomen 8 und 3 oder 10 und 5 eintreten, wobei Essigsäure frei würde und Acetate von den Formeln Tab. X, 4 und 10 entstünden.

Die theoretischen Exaltationen für Formel 4, die eine semicyclische Bindung enthält, würden mit den gefundenen Werten (Tab. IX, 7 und Tab. V) am besten übereinstimmen, während sich nach Formel 10 die Werte $E\,\Sigma_{Refr.} + 0{,}25$ und $E\,\Sigma_{Disp.} + 20\,\%$ hätten ergeben sollen.

Wallach[1]) stellte den Satz auf, daß alle Kohlenwasserstoffe mit semicyclischer Doppelbindung unter dem Einfluß von Säuren diese Bindung leicht in den Kern verlegen. Andererseits sind diese Kohlenwasserstoffe gegen höhere Temperaturen recht stabil. Außerdem wirken Seitenketten und Substituenten am Kern verzögernd auf die Verschiebung ein, z. B. ist bei

[1]) Ann. Chem. **360**, 29 (1908).

Parastellung der Substituenten die Verbindung am labilsten, bei Orthostellung am stabilsten.

Hiernach könnten aus Formel 4 noch zwei verschiedene Isomere entstehen, 6 und 8 in Tab. X. Die Formel 6 ist normal und 8 gibt kleine positive Exaltationen an.

Nimmt man gleichzeitig das Vorliegen verschiedener der oben angegebenen Isomeren an, so ließe sich dadurch die große Siedepunktsdifferenz des frisch dargestellten Acetats erklären, dessen Hauptmenge ziemlich gleichmäßig unter 11 mm zwischen 118 und 150° übergeht.

Isopseudojonon.[1]) Formel: Tab. X, 5 (7, 9 oder 11).

Nach einer Vorschrift von Knoevenagel wurden 70 g Pseudojononacetat mit 28 g Ätzkali in 108 g Wasser und 250 g Alkohol gelöst, 4 Stunden auf dem Wasserbade unter Rückfluß gekocht, hierauf mit 38 g Citronensäure, in wenig Wasser gelöst, neutralisiert und der Alkohol abdestilliert.

Bei der fraktionierten Destillation unter 14 mm Druck ging die Hauptmenge zwischen 123 und 131° über und wurde in drei Fraktionen aufgefangen.

Die optischen Werte der ersten und dritten Fraktion zeigt die Tab. V, ebenso die Messungen derselben Fraktionen nach 5 Jahren. 300 stündiges Kühlen auf −190° erzeugte keine Veränderung der Werte.

Der Körper oxydiert sich sehr leicht. Nach 10 stündigem Stehen im offenen Gefäß war der Brechungsexponent von $n^{20°}_{He_{D_3}} = 1{,}49805$ auf $n^{20°}_{He_{D_3}} = 1{,}50311$ gestiegen und nach 17 Stunden auf $n^{20°}_{He_{D_3}} = 1{,}50350$.

Früher vorgenommene Analyse des Isopseudojonons, $Sdp._{13}$ 128—129°:

0,1017 g gaben 0,3041 g CO_2 und 0,0977 g H_2O.

Berechnet für $C_{13}H_{20}O$:		Gefunden:
C	81,19	81,55 %
H	10,48	10,75 „

Bei Annahme der oben besprochenen möglichen Konstitutionen des Pseudojononacetats muß man für die daraus ent-

[1]) Der Körper wurde Isopseudojonon genannt, weil er durch Isomerisierung aus dem Pseudojonon hervorging.

stehenden Ketone die Formeln 5, 7, 9 und 11 in Tab. X ins Auge fassen.

Am besten stimmt die Formel 5, allenfalls 9 mit den gefundenen Werten (Tab. IX, 8 und Tab. V) überein. 7 ergibt zu niedrige (normale) und 11 zu hohe theoretische Werte.

Knoevenagel nahm bisher die Formel 5 für das α-Isojonon an. Dieses weist jedoch optisch normale Werte auf (Tab. IX, 2), so daß die Formel 5 besser dem Isopseudojonon zugeschrieben wird.

Semicarbazon des Isopseudojonons.

In kaltgesättigter wäßriger Natriumacetatlösung (ca. 30 ccm) wurden 2 g Semicarbazid–Chlorhydrat gelöst, filtriert und die kalte Lösung mit 1 g Isopseudojonon ($Sdp._{14}$ 123—125°) versetzt und so viel Alkohol hinzugegeben, bis klare Lösung eintrat. Diese wurde 3 Tage sich selbst überlassen und das entstandene Semicarbazon aus Alkohol umkrystallisiert.

Der Schmelzpunkt des reinen Semicarbazons lag bei 169°.

Frühere Analysen des Semicarbazons:

0,1253 g gaben 0,3095 g CO_2 und 0,1030 g H_2O.
0,1053 g gaben 0,2598 g CO_2 und 0,0878 g H_2O.
0,1260 g gaben 18,8 ccm N bei 18° und 755,5 mm.
0,1108 g gaben 16,7 ccm N bei 19° und 764 mm.

Berechnet für $C_{14}H_{23}ON_3$:		Gefunden:			
C	67,41	67,37	67,29	—	— %
H	9,30	9,19	9,33	—	— „
N	16,87	—	—	17,04	16,60 „ .

Semicarbazon aus Pseudojononacetat: Nach dem oben beim Isopseudojonon angegebenen Verfahren hergestellt, zeigte das Semicarbazon aus Pseudojononacetat ($Sdp._{11}$ 133 bis 135°) nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol einen Schmelzpunkt von 169°. Ein Mischschmelzpunkt mit dem aus Isopseudojonon erhaltenen Semicarbazon ergab keine Erniedrigung. Es lag also ein und derselbe Körper vor.

Kohlenwasserstoff aus Isopseudojonon.

25 g Isopseudojonon ($Sdp._{12}$ 127—135°) wurden mit 35 g gepulvertem Zinkchlorid vermischt und am Rückflußkühler im Graphitbade erhitzt. Bei etwa 150° setzte die Wasserabspaltung

ein. Die Temperatur wurde 2 Stunden lang auf 200° gehalten. Beim Abkühlen schied sich der Kohlenwasserstoff über dem erstarrenden Zinkchlorid ab. Er wurde abgegossen und im Vakuum destilliert. Der dunkelbraune Destillationsrückstand war sehr beträchtlich.

Wegen geringer Ausbeute konnten die erhaltenen Hauptfraktionen, die unter 21 mm bei 90—122° und 135—145° übergingen, nicht noch einmal fraktioniert werden, so daß keine reine Substanz vorliegt. Um Anhaltspunkte zu gewinnen, wurden trotzdem die optischen Messungen vorgenommen.

M = 174,14. $C_{13}H_{18}F_3$ (1919).

	M_α	M_{He}	M_β	M_γ	$M_\beta - M_\alpha$	$M_\gamma - M_\alpha$	
Ber.:	56,09	56,43	57,23	57,94	1,15	1,85	$Sdp._{21}$ 90—122°
Gef.:	57,26	57,61	58,52	59,29	1,26	2,03	
E M:	+1,17	+1,18	+1,29	+1,35	+0,11	+0,18	$d\frac{20°}{4°}$ vac. 0,8804
E Σ:	+0,67	+0,68	+0,74	+0,79	+10 %	+10 %	
Ber.:	56,09	56,43	57,23	57,94	1,15	1,85	$Sdp._{21}$ 135—145°
Gef.:	57,39	57,83	58,95	59,94	1,56	2,55	
E M:	+1,30	+1,40	+1,72	+2,00	+0,41	+0,70	$d\frac{20°}{4°}$ vac. 0,9373
E Σ:	+0,75	+0,80	+0,99	+1,15	+36 %	+38 %	

Der so erhaltene Kohlenwasserstoff ($Sdp._{21}$ 135—145°) wurde durch ein Gemisch von 96 prozent. Salpetersäure und konzentrierter Schwefelsäure auch bei Eiskühlung sehr heftig unter Ausstoßung brauner Dämpfe angegriffen. Die Oxydation wurde durch längeres Erhitzen zu Ende geführt und dann das Produkt in Wasser gegossen. Es schied sich ein Öl ab, das bald zu einer braunen Masse erstarrte.

Das im Exsiccator getrocknete Produkt wurde zuerst mit Soda behandelt und dann mit Äther ausgeschüttelt. Dieser nahm ein braunes Öl auf, das nach Verdunsten des Äthers nicht fest wurde. Ein Teil wurde von der Sodalösung aufgenommen und daraus durch Ansäuern mit Salzsäure als braunes festes Produkt ausgeschieden. Es ist leicht löslich in Äthyl- und Methylalkohol, unlöslich in Wasser, Äther und Benzol und konnte nicht krystallisiert werden.

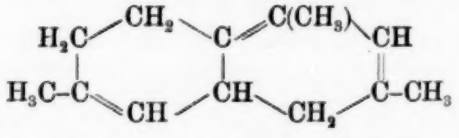
Der größte Teil des Oxydationsproduktes bleibt in der Sodalösung und im Äther ungelöst und wurde nach Abfiltrieren

und Trocknen als hellbraunes Pulver erhalten. Der Schmelzpunkt liegt sehr hoch. Beim Erhitzen auf dem Spatel verpufft der Körper und brennt mit stark leuchtender Flamme.

Dieser Körper ist außer in Wasser, Soda und Äther auch in Äthyl- und Methylalkohol und in Ligroin unlöslich. In Benzol löst er sich sehr leicht und kann daraus, nach Zusatz von etwas Ligroin, beim Verdunsten als krystallinisches, farbloses Pulver erhalten werden. Die Produkte wurden noch nicht weiter untersucht.

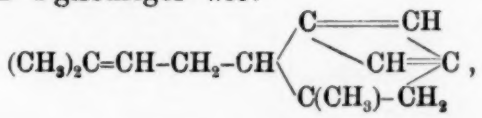
Bei Annahme der oben angegebenen Formeln für das Isopseudojonon könnten Kohlenwasserstoffe folgender Konstitution entstehen:

aus Formel 5:



Eisenlohr (S. 126) $E\Sigma_{Refr.} + 0{,}25$ und $E\Sigma_{Disp.} + 20\,\%$;

aus Formel 9: ein ähnliches, hydriertes Naphtalinderivat mit konjugierter Doppelbindung, das nach Eisenlohr dieselben optischen Eigenschaften wie aus Formel 5 ergibt; aus Formel 7: ein hydriertes Naphtalinderivat ohne konjugierte Doppelbindung, also normalen Werten; aus Formel 11: Brückenringe, ein 5 gliedriger, mit schwer zu übersehenden optischen Exaltationen, oder ein 4 gliedriger wie:



dessen Anordnung der konjugierten Doppelbindungen verlangt:

	$E\Sigma_{Refr.} + 0{,}25$	und $E\Sigma_{Disp.} + 20\,\%$	(Eisenlohr, S. 126)
und ein Vierring	„ $+ 0{,}46$	—	(Eisenlohr, S. 141)
Summe:	$E\Sigma_{Refr.} + 0{,}71$	und $E\Sigma_{Disp.} + 20\,\%$	

Gefunden wurden die Exaltationen:

	$E\Sigma_{Refr.} + 0{,}68$	und $E\Sigma_{Disp.} + 10\,\%$	
	„ $+ 0{,}80$	„ $+ 36\,\%$	

Eine Entscheidung über diese Möglichkeiten ist aus den optischen Daten und den vorläufigen chemischen Befunden noch nicht zu treffen.

α-Citrylidenacetessigester. Formel: Tab. X, 1.

Dieser Körper wurde nach der Vorschrift von Steinle[1]) hergestellt. Von dem rohen, ätherfreien Ester wurde eine Messung vorgenommen und dieser dann zwecks Reinigung bei $^1/_{500}$ mm Druck aus dem Ölbad bei Temperaturen zwischen 126 und 148° überdestilliert. Die erhaltenen vier Fraktionen waren untereinander optisch gleich. Die Messungsergebnisse sind in der Tab. VI niedergelegt.

Der Citrylidenacetessigester, von Steinle α-Ester genannt[1]), erfährt beim längeren, trockenen Erhitzen, also auch bei öfterer Fraktionierung, eine Umlagerung. Das neue Produkt, β-Ester, war Gegenstand der Untersuchungen Mechtersheimers.[2])

Für den α-Ester wurde Formel 1 auf Tab. X angenommen. Darin wäre ein gestörtes System von gehäuften und gekreuzten Konjugationen. Der Körper müßte daher erhöhte Exaltationen ergeben (Tab. X, 1).

Die gefundenen Werte sind etwas niedriger, Tab. VI und IX, 1; doch ist zu bemerken, daß der Körper sehr schwer rein herzustellen ist, da er sich sehr leicht in den β-Ester umwandelt. Daher ist anzunehmen, daß die erhaltenen Dispersionen zu niedrig gefunden wurden. Außerdem findet eine Herabminderung der Werte durch eine Alkylgruppe bei gekreuzten Konjugationen statt (Eisenlohr, S. 133).

Nähme man die Formel 2 in Tab. X an, so wäre nur ein einfaches gestörtes, konjugiertes System vorhanden, das nach Eisenlohr (S. 126) die Normalwerte $E\Sigma_{Refr.} + 1{,}10$ und $E\Sigma_{Disp.} + 45\,\%$ zeigen müßte. Die erhaltenen Werte sind jedoch bedeutend höher, so daß diese Formel nicht in Frage kommen kann.

Für den α-Ester ist also die von Steinle angenommene Formel auch nach dem optischen Befunde wahrscheinlich richtig.

Die früheren optischen Messungen[3]) vom Citrylidenacetessigester sind erst nach mehrmaliger Fraktionierung ($Sdp._{12}$ zwischen 180 und 190°) vorgenommen worden, wobei der Körper sich bereits zum größten Teil in den β-Ester umgelagert haben wird.

---

[1]) Dies. Journ. [2] 97, 301 (1918). [2]) Ebenda S. 314.
[3]) Ebenda S. 302.

α-Isojonon. Formel: Tab. X, 7.

Aus dem α-Citrylidenacetessigester wurde nach Steinle[1]) der α-Isocitrylidenacetessigester hergestellt. Der durch Umkrystallisieren gereinigte Ester wurde nach den Angaben von Stötzner[2]) verseift und aus der erhaltenen α-Isocitrylidenacetessigsäure durch Erhitzen im Ölbade das α-Isojonon gewonnen.[3]) Nach dem Fraktionieren wurden sofort die nötigen Messungen vorgenommen, deren Ergebnisse in der Tab. VI wiedergegeben sind.

Für dieses Keton wurde bisher die Formel 5 auf Tab. X angenommen.[1]) Die erhaltenen Werte, Tab. VI und IX, 2, sind vollständig normal. Es könnte jedoch möglich sein, daß die semicyclische Doppelbindung durch irgendwelche Einflüsse in den Kern gewandert wäre, Tab. X, 7. Hierdurch könnte der Körper optisch normale Eigenschaften erhalten. Die oben besprochene Formel, Tab. X, 5, ist bereits für das Isopseudojonon angenommen worden, mit dessen optischen Ergebnissen sie besser als hier übereinstimmt.

Bei Annahme der Formel 7, Tab. X, für das α-Isojonon und der Formel 5 (oder 9) für das Isopseudojonon würden sich Herstellungsweisen und optische Ergebnisse in Einklang befinden.

β-Citrylidenacetessigester. Formel: Tab. X, 2 oder 3.

Die Darstellung erfolgte nach Mechtersheimer.[4]) Die optischen Daten befinden sich in der Tab. VII.

Nach $5^1/_2$ Jahren wurden einige Fraktionen des β-Citrylidenacetessigesters optisch nachgeprüft, da sie als Ausgangsmaterial zur Herstellung von β-Isocitrylidenacetessigester dienen sollten. Die Winkelmessungen mit Prisma IIb am Pulfrichschen Refraktometer ergaben fast dieselben Werte wie früher, so daß eine gröbere Veränderung während der Jahre nicht eingetreten war, und der Ester ohne weiteres als Ausgangsmaterial benutzt werden konnte.

---

[1]) Dies. Journ. [2] **97**, 304 (1918).
[2]) Ebenda S. 307. [3]) Ebenda S. 308.
[4]) Ebenda S. 314.

Die Fraktionen 2 und 3 waren in Glasröhrchen eingeschmolzen, die Fraktion 5 befand sich in einer dreiviertel gefüllten Flasche mit eingeschliffenem Stopfen. Sie waren sämtlich im Dunklen aufbewahrt worden. In freier Luft und am Licht oxydiert sich der Ester, ebenso wie die anderen Citralderivate, zu einem klebrigen Harz.

	Fraktion 2		Fraktion 3		Fraktion 5	
	1913	1919	1913	1919	1913	1919
H_α	61° 10′	61° 9′	61° 4′	61° 6′	60° 49′	60° 49′
He	62° 13′	62° 12′	62° 7′	62° 9′	61° 50′	61° 51′
H_β	64° 58′	64° 57′	64° 52′	64° 53′	64° 30′	64° 32′
H_γ	67° 37′	67° 37′	67° 30′	67° 32′	67° 2′	67° 5′

Für den β-Ester stellte Mechtersheimer die Formel 2 in Tab. X auf, deren Doppelbindungen ein einfaches gestörtes konjugiertes System darstellen. Es ergeben sich jedoch bedeutend niedrigere Werte, als Eisenlohr (vgl. Tab. X, 2) hierfür annimmt, nämlich kleine Minuswerte für die $E\,\Sigma_{Refr.}$ und kleine positive Werte für die $E\,\Sigma_{Disp.}$ (Tab. IX, 3).

Eine Ringschließung kann nicht gut vorliegen. Diese würde zwar die Wirkung der Konjugationen aufheben, aber durch den Verlust einer Doppelbindung den berechneten Wert für die Molekularrefraktion um 1,73 erniedrigen. Eine so starke Erniedrigung der Werte liegt jedoch nicht vor.

Außerdem könnte man noch eine Konstitutionsformel mit völlig gestörtem System aufstellen:

$$(CH_3)_2.C{=}CH{-}CH_2{-}CH{=}C(CH_3){-}CH_2{-}CH{=}C(CO.O.C_2H_5){-}CO{-}CH_3\,.$$

Die konjugierten Doppelbindungen haben hierin dieselbe Stellung wie im Äthylidenacetessigester, für welchen Eisenlohr (S. 133) die Werte $E\,\Sigma_{Refr.} + 0{,}51$ und $E\,\Sigma_{Disp.} + 24\,\%$ angibt.

Die Unlöslichkeit des β-Esters in Natriumbisulfit spräche jedoch gegen diese Auffassung, denn nach den Untersuchungen von Knoevenagel und seinen Schülern[1]) lösen sich diejenigen

[1]) Ber. **37**, 4033 (1904). Vgl. Reinecke, Lange, Speyer und Morisse, Diss. Heidelberg 1899, 1901, 1902, 1903.

ungesättigten Körper, deren Doppelbindung in Nachbarstellung zu einem Carbonyl steht, beim Sieden besonders leicht in Natriumbisulfit.

Für diesen Widerstreit zwischen chemischen und optischen Befunden ist bei den bisher aufgestellten Formeln keine Lösung zu finden.

Die einzige Möglichkeit einer Erklärung der optischen Ergebnisse, die anscheinend auch den chemischen Eigenschaften, insbesondere den beobachteten Umwandlungserscheinungen, Rechnung tragen würde, wäre folgende:

Aus dem α-Citrylidenacetessigester würde man bei Annahme einer Verschiebung der dem Carbonyl benachbarten Doppelbindung zu einem Körper mit cumulierten Doppelbindungen (Eisenlohr, S. 101) und daher optisch normalen Eigenschaften gelangen, gemäß der Formel 3 in Tab. X, die den gefundenen Werten am besten entspräche.

Auch die Umwandlungen in den β-Iso- und β-Pseudoester würden sich, wie weiter unten besprochen wird, mit dieser Formel recht gut in Einklang bringen lassen.

Chemisch freilich müßte eine so ungewöhnliche Annahme der Bildung solcher cumulierten Doppelbindungen noch gestützt werden.

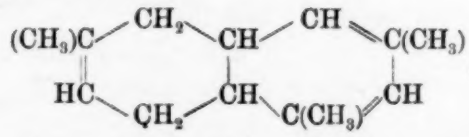
Kohlenwasserstoff aus β-Citrylidenacetessigester.

Er wurde nach Mechtersheimer[1]) hergestellt. Von diesem Kohlenwasserstoff wurden einige Tropfen mit Salpeter–Schwefelsäure, wie beim Kohlenwasserstoff aus Isopseudojonon beschrieben ist, oxydiert. Die Einwirkung fand hier bei weitem nicht so heftig statt, als dort; auch brauchte dieser Körper längere Zeit zur vollständigen Oxydation. Nachdem das Oxydationsprodukt ebenso wie dort mit Soda und Äther behandelt worden war, erhielt man aus dem Äther etwas braunes Öl, das nicht erstarrte; aus der Sodalösung fiel beim Ansäuern mit Salzsäure ein Öl aus, das nach und nach fest wurde und auf Tonscherben abgepreßt, lufttrocken, roh bei 134° schmolz. In Äther und Soda Unlösliches blieb nicht zurück. Der Körper ist in heißem Wasser leicht löslich. In Äthyl- und Methyl-

[1]) Dies. Journ. 97, 322 (1918).

alkohol löst er sich in der Kälte leicht und fällt nach Zusatz von Ligroin ölig aus. In Ligroin, Benzol, Schwefelkohlenstoff und Chloroform ist er unlöslich. Aus einem Gemisch von Wasser und so viel Methylalkohol, daß der Körper in der Kälte eben gelöst bleibt, krystallisiert er beim Verdunsten des Methylalkohols in farblosen Nadeln und Blättchen aus, die, einmal umkrystallisiert, bei 154° schmolzen. Das Produkt wurde noch nicht weiter untersucht.

Mechtersheimer[1]) nahm für diesen aus dem β-Ester durch Chlorzink entstandenen Kohlenwasserstoff vom $Sdp._{(12)}$ 63° folgende Konstitution an:



In dieser Form verursachen die Doppelbindungen nach Eisenlohr (S. 126) höchstens eine Erhöhung von $E\Sigma_{Refr.} = 0{,}25$ entsprechend $M\Sigma_{Refr.} = 0{,}44$, M. = 174,14.

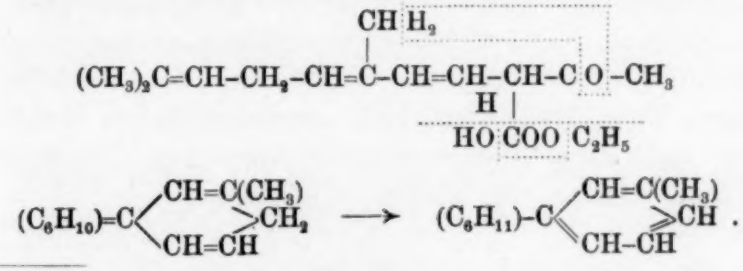
Mechtersheimer fand:

M_D berechnet	56,39
gefunden	58,46
	+ 2,07
weniger Erhöhung	0,44
	+ 1,63

Es ergäbe sich also ein Überschuß von 1,63.

Kohlenwasserstoffe dieser Konstitution haben auch allgemein einen höheren Siedepunkt (Jonen $Sdp._{10\,mm}$ 106—107°, Iren $Sdp._{9\,mm}$ 113—115°).

Es könnte auch bei Annahme der Mechtersheimerschen Formel für den β-Citrylidenacetessigester unter Wasser- und Kohlendioxydabspaltung folgender Ringschluß eintreten:



[1]) Dies. Journ. [2] **97**, 323 (1918).

Die semicyclische Doppelbindung würde dabei durch die Einwirkung des Chlorzinks wahrscheinlich in den Ring treten.

Zu derselben Formel würde man bei Annahme eines β-Esters mit cumulierten Doppelbindungen gelangen, da sich sehr wahrscheinlich die drei Doppelbindungen im Ringe gleichmäßig verteilen würden.

Ein Kohlenwasserstoff von dieser Konstitution hätte folgende Molekularrefraktion, aus den Atomrefraktionen nach Eisenlohr für $C_{13}H_{18}\urcorner_4$ berechnet:

2 CH_2	= 9,196
11 C	= 26,598
14 H	= 15,4
4 ⌜	= 6,932
	58,126
	= 58,13
Überschuß	0,53
ber.:	58,66
gef.:	58,46

Entsprechend dem Xylol müßte dieser Körper einen Überschuß von:

$E\,\Sigma_{Refr.} = 0{,}3$ geben (Eisenlohr, S. 109),

für M = 174,14, ber.: $M\,\Sigma_{Refr.} = 0{,}53$.

Besäße dieser Körper noch die semicyclische Doppelbindung, so müßte er einen Überschuß von ca. 2,00 aufweisen (Eisenlohr, S. 132).

β-Pseudojonon. Formel: Tab. X, 12.

β-Pseudocitrylidenacetessigsäure wurde nach der durch Mechtersheimer verbesserten Vorschrift von Stötzner[1]) und hieraus das β-Pseudojonon[2]) hergestellt, dem Mechtersheimer die Formel 12 in Tab. X zuerteilte auf Grund eines Abbauproduktes aus der β-Pseudosäure (a. a. O. S. 298). Nach erfolgter Reinigung durch fraktionierte Destillation wurden die optischen Daten der Hauptfraktion des β-Pseudojonons gemessen, die in den Tab. VII und IX, 4 wiedergegeben sind. Die Werte sind optisch normal, wie es die Formel (Tab. X, 12) erwarten läßt.

Aus einem β-Citrylidenacetessigester mit cumulierten Doppelbindungen (Tab. X, 3) würde man ebenfalls zu der von Mechtersheimer angenommenen Formel für das β-Pseudojonon gelangen, wenn man Ringschluß an den gleichen Kohlenstoffatomen und dann Rückwanderung der einen Doppelbindung unter dem Einfluß von Kalilauge annimmt.

---

[1]) Dies. Journ. [2] **97**, 316 (1918).

[2]) Ebenda S. 320.

β-Isocitrylidenacetessigester. Formel: Tab. X, 13.

Als Ausgangsmaterial diente $5^1/_2$ Jahre alter, aber wie die optischen Messungsergebnisse zeigten (siehe unter β-Citrylidenacetessigester), noch unveränderter β-Ester. Der β-Isoester wurde nach der Vorschrift von Mechtersheimer[1]) hergestellt und bildete ein gelbes, viscoses Öl.

Nach mehrmaligem Fraktionieren ging die Hauptmenge unter 20,5 mm Druck zwischen 176 und 178° über. Das Öl war anfangs farblos, färbte sich auch im Vakuum nur langsam. Nach Zutritt der Luft bildete sich in kurzer Zeit eine gelbe Schicht an der Oberfläche, die bald dicker wurde, bis die ganze Fraktion sich gelb gefärbt hatte. Diese Eigenschaft wurde bei keinem untersuchten Citralderivat in diesem Maße beobachtet, ebensowenig eine so große Viscosität.

Die Hauptfraktion wurde mit einer älteren Fraktion ($Sdp._{16}$ 164—172°) zusammen nochmals der fraktionierten Destillation unter peinlichstem Ausschluß der Luft in einer Kohlendioxydatmosphäre unterworfen. Hierbei trat die Gelbfärbung des Öles nicht ein; die Farbe blieb schwach hellbräunlich, auch während der optischen Messungen und der spez. Gewichtsbestimmungen, die ebenfalls unter Kohlendioxyd vorgenommen wurden. Die Hauptfraktion ging unter 19,5 mm bei 174—176° über. Die optischen Werte sind in der Tab. VIII angegeben.

In diesem Ester, dem Mechtersheimer die Konstitution 13 auf Tab. X gab[2]), kommen keine konjugierten Doppelbindungen vor, so daß die optischen Werte keine Exaltationen zeigen dürfen. Die erhaltenen Werte weisen tatsächlich nur kleine positive Abweichungen auf: Tab. VIII und IX, 5.

Unter Annahme der Formel mit cumulierten Doppelbindungen für den β-Citrylidenacetessigester (Tab. X, 3) gelangt man bei Ringschluß an den gleichen Kohlenstoffatomen zu einem Körper derselben Konstitution wie oben.

β-Isojonon. Formel: Tab. X, 14.

Dieses wurde aus der β-Isocitrylidenacetessigsäure[3]) nach Mechtersheimer[4]) dargestellt. Bei der Reinigung durch

[1]) Dies. Journ. [2] **97**, 324 (1918). [2]) Ebenda S. 299.
[3]) Ebenda S. 325. [4]) Ebenda S. 328.

Destillation unter 17,5 mm Druck ging die Hauptfraktion bei 116,5—117° über, von der sofort die optischen Werte bestimmt wurden, die aus der Tab. VIII ersichtlich sind.

Nach Mechtersheimer kommt dem β-Isojonon die Konstitution 14 auf Tab. X zu. Konjugierte Doppelbindungen kommen nicht vor, was mit den erhaltenen, optisch normalen Werten übereinstimmen würde, Tab. VIII und IX, 6.

Tabelle I.

Beobachtete spezifische Gewichte des Citrals bei $\frac{20°}{4°}$ vac.

Oelbermann	Literatur	
1. 0,8864		
	0,8868	Stiehl, Geranial
2. 0,8871		
0,8876		
	0,8883	Stiehl, Citriodoraldehyd
3. 0,8884		
	0,8888	Tiemann, Citral b
	0,8898	„ Citral a
4. 0,8906		
	0,8928	Stiehl, Aldehyd A
	0,8980	„ Aldehyd C
	0,8985	Auwers und Eisenlohr
	0,9017	Stiehl, Allolemonal
	0,9020	„ Aldehyd B
3 a. 0,9156		
2 a. 0,9181		
4 a. 0,9253		
1 a. 0,9571		

Die Fraktionen 1—4 wurden drei Monate in mit eingeschliffenen Stopfen geschlossenen und vollgefüllten Flaschen aufbewahrt und dann das spezifische Gewicht nochmals bestimmt, 1a—4a.

Tabelle II.
Beobachtete Brechungsexponenten von Citral bei 20,0°.

	He_D, Oelbermann	Na_D	Literatur
		1,48050	Stiehl, Aldehyd C
		1,48316	Allolemonal
		1,48451	„ Aldehyd A
		1,48538	„ Citriodoraldehyd
		1,48752	„ Geranial
	1,48764		
		1,48767	Schimmel & Co. aus Tetronthera citrita
	1,48771		
1.	1,48779		
	1,48786		
2.	1,48800		
	1,48821		
	1,48829		
	1,48832		
	1,48836		
3.	1,48843		
		1,48853	Schimmel & Co. aus Citronenöl
	1,48857		
	1,48865		
	1,48886		
	1,48888		
		1,48905	Stiehl, Aldehyd B
	1,48908		
		1,4891	Tiemann, Citral a
4.	1,48929		
	1,48930		
	1,48937		
		1,48945	Auwers und Eisenlohr
		1,4895	Tiemann, Citral b
3a.	1,48967		
2a.	1,48974		
	1,48981		
		1,49001	Tiemann, Citral b
4a.	1,49040		
1a.	1,49120		

Die Fraktionen 1—4 wurden drei Monate in mit eingeschliffenen Stopfen verschlossenen und vollgefüllten Flaschen aufbewahrt und dann nochmals gemessen, 1a—4a.

Tabelle III.

Citral.

M = 152,13. $C_{10}H_{16}O\Gamma_2$.

Frisches Citral von Heine & Co. A.-G., Leipzig (1914).

20,0° Prisma IIb	M_α	M_{He}	M_β	M_γ	$M_\beta - M_\alpha$	$M_\gamma - M_\alpha$	
Ber.:	47,17	47,45	48,12	48,67	0,95	1,50	(Hauptfraktion)
Gef.:	49,00	49,36	50,32	51,16	1,32	2,16	Sdp.$_{16}$ 111–113°
E M:	+1,83	+1,91	+2,20	+2,49	+0,37	+0,66	$d\frac{20^0}{4^0}$ v. 0,8876
E Σ:	+1,20	+1,26	+1,45	+1,64	+39 %	+44 %	
Dieselbe Fraktion nochmals im Hochvakuum fraktioniert:							
1. Ber.:	47,17	47,45	48,12	48,67	0,95	1,50	Sdp.$_{1/400}$ 51–65°
Gef.:	49,08	49,43	50,38	51,25	1,30	2,17	
E M:	+1,91	+1,98	+2,26	+2,58	+0,35	+0,67	$d\frac{20^0}{4^0}$ v. 0,8864
E Σ:	+1,26	+1,30	+1,49	+1,70	+37 %	+45 %	
2. Ber.:	47,17	47,45	48,12	48,67	0,95	1,50	Sdp.$_{1/400}$ 65–69°
Gef.:	49,04	49,41	50,37	51,24	1,33	2,20	
E M:	+1,87	+1,96	+2,25	+2,57	+0,38	+0,70	$d\frac{20^0}{4^0}$ v. 0,8871
E Σ:	+1,23	+1,29	+1,48	+1,69	+40 %	+47 %	
3. Ber.:	47,17	47,45	48,12	48,67	0,95	1,50	Sdp.$_{1/400}$ 69–72°
Gef.:	49,01	49,37	50,33	51,18	1,32	2,17	
E M:	+1,84	+1,92	+2,21	+2,51	+0,37	+0,67	$d\frac{20^0}{4^0}$ v. 0,8884
E Σ:	+1,21	+1,26	+1,45	+1,65	+39 %	+45 %	
4. Ber.:	47,17	47,45	48,12	48,67	0,95	1,50	Sdp,$_{1/400}$ 72–73°
Gef.:	48,93	49,32	50,25	51,09	1,32	2,16	
E M:	+1,76	+1,87	+2,13	+2,42	+0,37	+0,66	$d\frac{20^0}{4^0}$ v. 0,8906
E Σ:	+1,16	+1,23	+1,40	+1,59	+39 %	+44 %	
Die gleichen Fraktionen, 3 Monate in mit eingeschliffenen Stopfen versehenen vollgefüllten Flaschen aufbewahrt:							
1a. Ber.:	47,17	47,45	48,12	48,67	0,95	1,50	
Gef.:	45,74	46,05	46,87	47,58	0,93	1,84	$d\frac{20^0}{4^0}$ v. 0,9571
E M:	−1,43	−1,40	−1,25	−1,09	−0,02	+0,34	
E Σ:	−0,94	−0,92	−0,82	−0,72	−2 %	+23 %	
2a. Ber.:	47,17	47,45	48,12	48,67	0,95	1,50	
Gef.:	47,55	47,88	48,73	49,63	1,18	2,08	$d\frac{20^0}{4^0}$ v. 0,9181
E M:	+0,38	+0,43	+0,61	+0,96	+0,23	+0,58	
E Σ:	+0,25	+0,28	+0,40	+0,63	+24 %	+39 %	
3a. Ber.:	47,17	47,45	48,12	48,67	0,95	1,50	
Gef.:	47,67	48,01	48,92	49,72	1,25	2,05	$d\frac{20^0}{4^0}$ v. 0,9156
E M:	+0,50	+0,56	+0,80	+1,05	+0,30	+0,55	
E Σ:	+0,33	+0,37	+0,53	+0,69	+32 %	+37 %	

Tabelle III (Fortsetzung).

20,0° Prisma IIb	M_α	M_{He}	M_β	M_γ	$M_\beta - M_\alpha$	$M_\gamma - M_\alpha$	
4a. Ber.:	47,17	47,45	48,12	48,67	0,95	1,50	
Gef.:	47,23	47,56	48,46	49,23	1,23	2,00	$d\frac{20°}{4°}$ v. 0,9253
E M:	+0,06	+0,11	+0,34	+0,56	+0,28	+0,50	
E Σ:	+0,04	+0,07	+0,22	+0,37	+29 %	+33 %	

[Vgl. Auwers u. Eisenlohr, dies. Journ. [2] 84, 17 (1911).]

Tabelle IV.

Pseudojonon.

M = 192,16. $C_{13}H_{20}O$ ⊏₃.

Älteres Material (Knoevenagel) redestilliert (1913).

20,0° Prisma Ia	M_α	M_{He}	M_β	M_γ	$M_\beta - M_\alpha$	$M_\gamma - M_\alpha$	
Ber.:	60,46	60,84	61,71	62,45	1,25	1,99	
Gef.:	64,71	65,42	67,37	69,30	2,66	4,59	$Sdp._{12,5}$ 145–148°
E M:	+4,25	+4,58	+5,66	+6,85	+1,41	+2,60	$d\frac{20°}{4°}$ v. 0,8995
E Σ:	+2,21	+2,38	+2,95	+3,57	+113 %	+131 %	
							(Hauptfraktion)
Ber.:	60,46	60,84	61,71	62,45	1,25	1,99	
Gef.:	65,34	66,09	68,16	70,23	2,82	4,89	$Sdp._{13}$ 150–151°
E M:	+4,88	+5,25	+6,45	+7,78	+1,57	+2,90	$d\frac{20°}{4°}$ v. 0,8984
E Σ:	+2,54	+2,73	+3,36	+4,05	+126 %	+146 %	
Ber.:	60,46	60,84	61,71	62,45	1,25	1,99	
Gef.:	65,35	66,11	68,17	70,26	2,82	4,91	$Sdp._{13}$ 152–158°
E M:	+4,89	+5,27	+6,46	+7,81	+1,57	+2,92	$d\frac{20°}{4°}$ v. 0,9007
E Σ:	+2,54	+2,74	+3,36	+4,06	+126 %	+147 %	

[Vgl. Auwers u. Eisenlohr, dies. Journ. [2] 84, 66 (1911).]

Tabelle V.

Pseudojononacetat.

M = 234,17. $C_{15}H_{22}O_2$ ⊏₃.

Frisch dargestellt (1914).

20,0° Prisma IIb	M_α	M_{He}	M_β	M_γ	$M_\beta - M_\alpha$	$M_\gamma - M_\alpha$	
Ber.:	69,00	69,40	70,35	71,16	1,35	2,16	
Gef.:	69,99	70,39	71,44	72,33	1,45	2,34	$Sdp._{11}$ 133–135°
E M:	+0,99	+0,99	+1,09	+1,17	+0,10	+0,18	$d\frac{20°}{4°}$ v. 0,9657
E Σ:	+0,42	+0,42	+0,47	+0,50	+7 %	+8 %	

Tabelle V (Fortsetzung).

20,0° Prisma II b	M_α	M_{He}	M_β	M_γ	$M_\beta - M_\alpha$	$M_\gamma - M_\alpha$	
Ber.:	69,00	69,40	70,35	71,16	1,35	2,16	$Sdp._{11}$ 138–140°
Gef.:	69,63	70,08	71,09	71,99	1,46	2,36	
E M:	+0,63	+0,68	+0,74	+0,83	+0,11	+0,20	$d\frac{20°}{4°}$ v. 0,9718
E Σ:	+0,27	+0,29	+0,32	+0,35	+8 %	+9 %	

M_D		M_D		M_D	(Knoevenagel, priv. Mittlg.)
69,40 70,17	$Sdp._{10}$ 137–140°	69,40 70,25	$Sdp._{11}$ 140–142°	69,40 70,19	$Sdp._{11}$ 142–143°
+0,77 +0,33	$d\frac{20°}{4°}$ 0,9665	+0,85 +0,36	$d\frac{20°}{4°}$ 0,9681	+0,79 +0,34	$d\frac{20°}{4°}$ 0,9698

Isopseudojonon.

M = 192,16. $C_{13}H_{20}O$.

Frisch dargestellt (1914).

Ber.:	58,78	59,11	59,89	60,35	1,11	1,57	$Sdp._{14}$ 123–125°
Gef.:	59,20	59,53	60,41	61,16	1,22	1,97	
E M:	+0,42	+0,42	+0,52	+0,81	+0,11	+0,40	$d\frac{20°}{4°}$ v. 0,9463
E Σ:	+0,22	+0,22	+0,27	+0,53	+10 %	+25 %	

Dieselbe Fraktion 5 Jahre in halbgefüllter Flasche mit eingeschliffenem Stopfen im Dunkeln aufbewahrt.

Ber.:	58,78	59,11	59,89	60,35	1,11	1,57	(1919)
Gef.:	59,11	59,47	60,36	61,10	1,25	1,99	
E M:	+0,33	+0,36	+0,47	+0,75	+0,14	+0,42	$d\frac{20°}{4°}$ v. 0,9472
E Σ:	+0,17	+0,19	+0,24	+0,39	+13 %	+27 %	

Ber.:	58,78	59,11	59,89	60,35	1,11	1,57	$Sdp._{14}$ 128–131°
Gef.:	59,52	59,86	60,79	61,59	1,27	2,07	
E M:	+0,74	+0,75	+0,90	+1,24	+0,16	+0,50	$d\frac{20°}{4°}$ v. 0,9436
E Σ:	+0,39	+0,39	+0,47	+0,65	+14 %	+32 %	

Dieselbe Fraktion 5 Jahre in dreiviertel gefüllter Flasche mit eingeschliffenem Stopfen im Dunkeln aufbewahrt.

Ber.:	58,78	59,11	59,89	60,35	1,11	1,57	(1919)
Gef.:	59,66	60,02	60,96	61,76	1,20	2,00	
E M:	+0,88	+0,91	+1,07	+1,41	+0,09	+0,43	$d\frac{20°}{4°}$ v. 0,9438
E Σ:	+0,46	+0,47	+0,56	+0,74	+8 %	+27 %	

M_D		M_D		M_D	(Knoevenagel, priv. Mittlg.)
59,11 59,27	$Sdp._{10}$ 124–125°	59,11 59,04	$Sdp._{14}$ 121–124°	59,11 59,22	$Sdp._{13}$ 128–129°
+0,16 +0,08	$d\frac{20°}{4°}$ 0,9365	−0,07 −0,04	$d\frac{20°}{4°}$ 0,9445	+0,11 +0,06	$d\frac{20°}{4°}$ 0,9363

Tabelle VI.

α-Citrylidenacetessigester.

M = 264,19. $C_{16}H_{24}O_3$ ⌜3.

Frisch dargestellt (1914).

20,0° Prisma IIb	M_α	M_{He}	M_β	M_γ	$M_\beta - M_\alpha$	$M_\gamma - M_\alpha$	
Ber.:	75,90	76,35	77,38	78,26	1,48	2,36	„roh“
Gef.:	78,77	79,41	81,21	82,33	2,44	3,56	
E M:	+2,87	+3,06	+3,83	+4,07	+0,96	+1,20	$d\frac{20°}{4°}$ v. 0,9813
E Σ:	+1,00	+1,16	+1,45	+1,54	+65 %	+51 %	
							Zur Reinigung überdestilliert zwischen:
Ber.:	75,90	76,35	77,38	78,26	1,48	2,36	126 u. 148° bei
Gef.:	79,16	79,86	81,78	83,42	2,62	4,26	1/500 mm
E M:	+3,26	+3,51	+4,40	+5,16	+1,14	+1,90	$d\frac{20°}{4°}$ v. 0,9853
E Σ:	+1,23	+1,33	+1,67	+1,95	+77 %	+81 %	

Die vier erhaltenen Fraktionen waren in den optischen Werten und in den Dichten vollkommen gleich.

[Vgl. Knoevenagel, dies. Journ. [2] **97**, 302 (1918). Wahrscheinlich bereits β-Ester.]

α-Isojonon.

M = 192,16. $C_{13}H_{20}O$ ⌜2.

Frisch dargestellt (1914).

Ber.:	58,78	59,11	59,89	60,35	1,11	1,57	Sdp.$_{14}$ 126–130°
Gef.:	58,91	59,24	60,12	60,85	1,21	1,94	
E M:	+0,13	+0,13	+0,23	+0,50	+0,10	+0,37	$d\frac{20°}{4°}$ v. 0,9556
E Σ:	+0,07	+0,07	+0,12	+0,26	+1 %	+24 %	

[Vgl. Knoevenagel, dies. Journ. [2] **97**, 308 (1918).]

Tabelle VII.

β-Citrylidenacetessigester.

M = 264,19. $C_{16}H_{24}O_3$ ⌜3.

Frisch dargestellt (1913).

Ber.:	75,90	76,35	77,38	78,26	1,48	2,36	Sdp.$_{11}$ 162,5 bis
Gef.:	75,34	75,96	77,19	78,26	1,85	2,92	163,5°
E M:	−0,56	−0,39	−0,19	0,00	+0,37	+0,56	$d\frac{20°}{4°}$ v. 1,0349
E Σ:	−0,21	−0,15	−0,07	0,00	+25 %	+24 %	
Ber.:	75,90	76,35	77,38	78,26	1,48	2,36	Sdp.$_{11}$ 163,5–165°
Gef.:	75,26	75,72	76,96	78,03	1,70	2,77	
E M:	−0,64	−0,63	−0,42	−0,23	+0,22	+0,41	$d\frac{20°}{4°}$ v. 1,0385
E Σ:	−0,24	−0,24	−0,16	−0,09	+15 %	+17 %	

Tabelle VII (Fortsetzung).

20,0° Prisma IIb	M_α	M_{He}	M_β	M_γ	$M_\beta - M_\alpha$	$M_\gamma - M_\alpha$	
Ber.:	75,90	76,35	77,38	78,26	1,48	2,36	$Sdp._{11}$ 165–166°
Gef.:	75,28	75,74	76,98	78,06	1,70	2,78	
E M:	−0,62	−0,61	−0,40	−0,20	+0,22	+0,42	$d\frac{20°}{4°}$ v. 1,0395
E Σ:	−0,23	−0,23	−0,15	−0,08	+15 %	+18 %	
Ber.:	75,90	76,35	77,38	78,26	1,48	2,36	$Sdp._{11}$ 166–167,5°
Gef.:	75,35	75,84	77,08	78,19	1,73	2,84	
E M:	−0,55	−0,51	−0,30	−0,07	+0,25	+0,48	$d\frac{20°}{4°}$ v. 1,0394
E Σ:	−0,21	−0,19	−0,11	−0,03	+17 %	+20 %	

[Vgl. Knoevenagel, dies. Journ. [2] **97**, 315 (1918).]

β-Pseudojonon.

M = 192,16. $C_{13}H_{20}O$.

Frisch dargestellt (1914).

Ber.:	58,78	59,11	59,89	60,35	1,11	1,57	$Sdp._{18}$ 118–119°
Gef.:	58,33	58,64	59,46	60,15	1,13	1,82	
E M:	−0,45	−0,47	−0,43	−0,20	+0,02	+0,25	$d\frac{20°}{4°}$ v. 0,9544
E Σ:	−0,23	−0,24	−0,22	−0,13	+2 %	+16 %	

[Vgl. Knoevenagel, dies. Journ. [2] **97**, 320 (1918).]

Tabelle VIII.

β-Isocitrylidenacetessigester.

M = 264,19. $C_{16}H_{24}O_3$.

Frisch dargestellt (1919).

Ber.:	74,22	74,62	75,56	76,37	1,34	2,15	(Hauptmenge)
Gef.:	74,74	75,16	76,35	77,26	1,61	2,52	$Sdp._{20,5}$ 176–178°
E M:	+0,52	+0,54	+0,79	+0,89	+0,27	+0,37	$d\frac{20°}{4°}$ v. 1,0365
E Σ:	+0,20	+0,20	+0,30	+0,34	+20 %	+17 %	

Viscos, färbt sich an der Luft schnell gelb.

Frisch dargestellter und älterer Ester (1919 und 1914).
Fraktionierte Destillation in CO_2-Atmosphäre (1919).

Ber.:	74,22	74,62	75,56	76,37	1,34	2,15	(Hauptfraktion)
Gef.:	74,93	75,36	76,53	77,51	1,60	2,58	$Sdp._{19,5}$ 174–176°
E M:	+0,71	+0,74	+0,97	+1,14	+1,14	+0,43	$d\frac{20°}{4°}$ v. 1,0377
E Σ:	+0,27	+0,28	+0,37	+0,37	+19 %	+20 %	

Viscos, Farbe bleibt schwach hellbräunlich. Werte $\left(d\frac{20°}{4°}\right.$ und M.-R.$\left.\right)$ nach 5 Stunden unverändert (unter CO_2).

[Vgl. Knoevenagel, dies. Journ. [2] **97**, 324 (1918).]

Tabelle VIII (Fortsetzung).

β-Isojonon.

M = 192,16. $C_{13}H_{20}O$ ⌐₂.

Frisch dargestellt (1914).

20,0° Prisma IIb	M_α	M_{He}	M_β	M_γ	$M_\beta - M_\alpha$	$M_\gamma - M_\alpha$	
Ber.:	58,78	59,11	59,89	60,35	1,11	1,57	$Sdp_{17,5}$ 116,5 bis 117°
Gef.:	58,25	58,56	59,28	60,00	1,03	1,75	
E M:	−0,53	−0,55	−0,61	−0,35	−0,08	+0,18	$d\frac{20°}{4°}$ v. 0,9517
E Σ:	−0,28	−0,29	−0,32	−0,18	−7 %	+11 %	

[Vgl. Knoevenagel, dies. Journ. [2] **97**, 328 (1918).]

Druckfehlerberichtigung

der Abhandlung: Dies. Journ. [2] **97**, 288 (1918).

Auf S. 308, Zeile 16 v. oben 12 mm statt 23 mm.

Auf S. 324 letzte Zeile 74,62 statt 74,52.

Auf S. 331, 332, 333 und 334 in den Formeln unter den Überschriften C_9H_{15} statt $C_{15}H_9$.

Einige Derivate des 2-Methylanthrachinons;

von

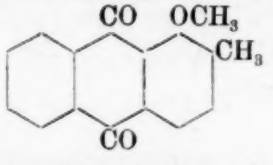
Alfred Eckert und **Gertrud Endler.**

[Aus dem chemischen Laboratorium der landwirtschaftl. Fachabteilung der Prager deutschen technischen Hochschule in Tetschen-Liebwerd.]

(Eingegangen am 4. Juni 1921.)

Für die Ausführung einer anderen Arbeit benötigten wir einige Derivate des 2-Methylanthrachinons. Da manche der von uns dargestellten Stoffe bisher noch nicht beschrieben sind, soll im folgenden das Wichtigste darüber mitgeteilt werden.

1-Methoxy-2-methylanthrachinon,



Die Darstellung dieser Verbindung durch Behandlung von 1-Nitro-2-methylanthrachinon nach dem D.R.P. 75054 macht einige Schwierigkeiten. Nach Scholl[1]) liefert 1-Nitro-2-methylanthrachinon mit methylalkoholischer Lauge neben anderen nicht weiter untersuchten Produkten 1-Aminoanthrachinon-2-carbonsäure. Arbeitet man genau nach den Angaben des obigen Patentes, so bleibt das Nitromethylanthrachinon nahezu unverändert. Arbeitet man mit etwas stärkerer Lauge, so erhält man nach 20stündigem Sieden ein Rohprodukt, das bei der qualitativen Prüfung im Zeiselschen Apparat deutlich die Anwesenheit methoxylhaltiger Substanzen ergab.

Aus dem Rohprodukt konnte durch oftmalige Krystallisation aus Eisessig und Benzol die gewünschte Substanz rein isoliert werden. Die Ausbeuten an Methoxymethylanthrachinon sind jedoch wegen der schwierigen Reinigung nicht befriedigend. Die von Scholl erhaltene Aminoanthrachinoncarbonsäure haben

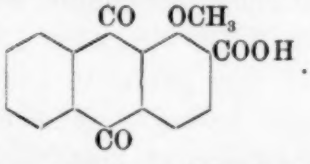
[1]) Monatsh. 34, 1011 (1913).

wir ebenfalls erhalten. Zweckmäßiger stellt man daher die Substanz aus 1-Chlor-2-methylanthrachinon her.

Zur Umwandlung desselben in das gesuchte Methoxymethylanthrachinon erhitzt man in einer Druckflasche 2 g 1-Chlor-2-methylanthrachinon mit einer Lösung von 5 g KOH in 50 ccm Methylalkohol 10 Stunden auf 80°. Nach dem Abdestillieren des Methylalkohols wird der Rückstand in verdünnte Salzsäure gegossen und das ausgefallene Produkt zur Reinigung aus Eisessig oder Benzol umkrystallisiert. Man erhält auf diese Weise die Substanz in Form hellgelber Nädelchen, die in Benzol leicht, in Eisessig etwas schwerer löslich sind. Schmp. 152–153°.

0,5861 g gaben 0,5368 g AgJ = 12,1 % OCH_3.
Berechnet für $C_{16}H_{12}O_3$ = 12,3 % OCH_3.

1-Methoxyanthrachinon-2-carbonsäure,



Die Oxydation des 1-Methoxy-2-methylanthrachinons gelingt nur unvollständig. In Eisessig mit Chromsäure entstehen nur Spuren von Säure. Am besten gelingt die Oxydation in Acetonlösung mit Kaliumpermanganat: 2 g 1-Methoxy-2-methylanthrachinon werden in 300 ccm sorgfältig gereinigten Acetons verteilt und 6 g feinst gepulvertes Kaliumpermanganat zugesetzt. Diese Lösung wird am Wasserbade erwärmt. Nach 4stündigem Kochen ist das Kaliumpermanganat verbraucht. Nach dem Abdestillieren des Acetons wird der Rückstand mit Wasser versetzt und vom Braunstein abfiltriert. Das Filtrat liefert mit Salzsäure gelbe Flocken, die zur Reinigung aus Essigsäure umkrystallisiert werden. Man erhält auf diese Weise die Säure in Form gelber Nädelchen, die bei 250—253° schmelzen.

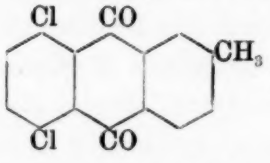
Größere Mengen der Säure erhält man aus 1-Nitroanthrachinon-2-carbonsäure. Zur Umwandlung dieser Säure in die methoxylierte Säure wird ein Teil 1-Nitroanthrachinon-2-carbonsäure mit einer Lösung von 2 Teilen KOH in 30 Teilen Methylalkohol zum Sieden erhitzt. Die Umsetzung geht sehr leicht von statten und ist schon nach 10stündigem Kochen vollständig beendet. Man destilliert dann den Methylalkohol

ab, verdünnt mit Wasser und fällt die Säure mit Salzsäure aus. Gereinigt wird durch Umkrystallisieren aus Eisessig.

0,5318 g gaben 0,4267 g AgJ = 10,6 % OCH_3.

Berechnet für $C_{16}H_{10}O_5$ = 10,5 % OCH_3.

5,8-Dichlor-2-methylanthrachinon,



Zur Darstellung dieser Verbindung wurde ausgegangen von der 3,6-Dichlorphtalsäure: 30 g fein gepulvertes Dichlorphtalsäureanhydrid werden in 60 g Toluol eingetragen und 30 g Aluminiumchlorid in 2 Portionen zugefügt. Die Reaktion setzt unter Erwärmung der Masse sofort ein. Nach 2 stündigem Stehen in der Kälte wird noch 4 Stunden auf dem Wasserbad erwärmt, und die gebildete Dichlortoluylbenzoesäure in der üblichen Weise isoliert. Man erhält 36 g Rohprodukt. Zur Reinigung krystallisiert man die Säure aus Alkohol um. Man erhält weiße Kryställchen, die bei 160—161° schmelzen.

0,2738 g brauchen 8,9 ccm $^1/_{10}$-n. Lauge.

Berechnet für $C_{15}H_{10}O_3Cl_2$:		Gefunden:
Mol.-Gew.	308,1	307,1.

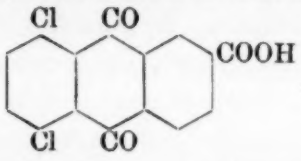
Um von dieser Säure zum Anthrachinonderivat zu kommen, geht man am besten so vor, daß man einen Teil Säure mit 10—12 Teilen Schwefelsäuremonohydrat rasch auf 190—200° erhitzt. Man erhält 2 Minuten auf dieser Temperatur, läßt erkalten und gießt in Wasser. Durch Behandlung des Reaktionsproduktes mit Soda entfernt man daraus alkalilösliche Produkte. Der sodaunlösliche Rückstand wird durch Umkrystallisieren aus Xylol gereinigt.

0,2459 g gaben 0,2414 g AgCl.

Berechnet für $C_{15}H_8O_2Cl_2$:		Gefunden:
Cl	24,3	24,3 %.

Das 5,8-Dichlor-2-methylanthrachinon löst sich leicht in heißem Xylol und krystallisiert besonders schön in gelben Nadeln aus Eisessig, in dem es allerdings bedeutend schwerer löslich ist als in Xylol. Schmp. 242—244°.

5,8-Dichloranthrachinon-2-carbonsäure,



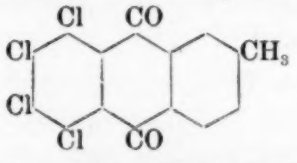
Zur Herstellung dieser Säure löst man einen Teil rohes 5,8-Dichlor-2-methylanthrachinon in Eisessig, fügt zu dieser Lösung einen Teil konzentrierte Schwefelsäure und eine Lösung von 2 Teilen Chromtrioxyd in möglichst wenig Wasser. Dieses Gemisch wird 4 Stunden im Wasserbad erhitzt und nach dem Abdestillieren des Eisessigs mit Wasser verdünnt. Der wasserunlösliche Rückstand wird mehrmals mit Soda ausgekocht und die vereinigten Sodalösungen mit Salzsäure gefällt.

Die so erhaltene Säure ist schwer löslich in Eisessig und Xylol und wird am besten aus Nitrobenzol umkrystallisiert. Man erhält sie daraus in Form schöner, gelber Nadeln, die über 390° schmelzen.

0,1584 g gaben 0,1403 g AgCl.

Berechnet für $C_{15}H_6O_4Cl_2$:	Gefunden
Cl 22,09	21,9 % .

5,6,7,8-Tetrachlor-2-methylanthrachinon,



Die Darstellung der Tetrachlortoluylbenzoesäure geschah ganz analog wie oben beschrieben. Da die Tetrachlortoluylbenzoesäure ein in Wasser sehr schwer lösliches Na-Salz bildet, so ist es notwendig, das Rohprodukt wiederholt mit verdünnter Sodalösung auszukochen. Beim Erkalten der Sodalösung erhält man das Natriumsalz in Form glänzender Kryställchen. Aus 40 g Tetrachlorphtalsäureanhydrid konnten 52 g rohe Tetrachlortoluylbenzoesäure erhalten werden. Für die Analyse wurde die Substanz aus Alkohol umkrystallisiert. Schmp. 142°.

0,3938 g verbrauchten 10,69 ccm $^1/_{10}$-n. Lauge.

Berechnet für $C_{15}H_8O_3Cl_4$:	Gefunden:
Mol.-Gew. 378	368.

0,2015 g gaben 0,3018 g AgCl.

Berechnet für $C_{15}H_8O_3Cl_4$:	Gefunden:
Cl 37,6	37,2 % .

Einige Schwierigkeiten machte der Ringschluß zum Tetrachlormethylanthrachinon. Erwärmt man die Säure mit Oleum, so wird sie zwar verändert, doch ist die erhaltene neue Substanz kein Anthrachinonderivat. Wir haben vorläufig diesen neuen Stoff nur oberflächlich untersucht und möchten im folgenden das beste Rezept zu seiner Darstellung geben: 5 g der Säure werden in 25 ccm 20 prozent. Oleums gelöst, die Lösung zunächst 1 Stunde im Wasserbad erwärmt, dann noch $^1/_2$ Stunde auf 140° erhitzt, dabei entwickelt sich viel SO_2. Nach dem Erkalten gießt man in Wasser und filtriert. Gereinigt wird durch Umkrystallisieren aus Alkohol, in dem die Substanz ziemlich schwer löslich ist. Man erhält auf diese Weise fast farblose Nadeln, die bei 281° unter schwacher Bräunung schmelzen. Die so hergestellte Substanz ist in Wasser vollständig unlöslich, enthält Schwefel und löst sich in Alkali, ist also eine Säure.

0,2805 g verbrauchten 6,96 ccm $^1/_{10}$-n. Lauge. Mol.-Gew. gef. 403.
0,2 g gaben 0,1104 g $BaSO_4$. Gef. 7,6 % S.
0,1899 g gaben 0,2569 g AgCl. Gef. 33,5 % Cl.

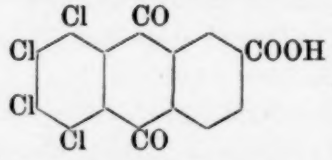
Zum Tetrachlormethylanthrachinon gelangt man auf analoge Weise, wie es beim Dichlormethylanthrachinon beschrieben wurde. Ein Teil Säure wird mit 10—12 Teilen Schwefelsäuremonohydrat rasch auf 190—200° erwärmt, 2 Minuten auf dieser Temperatur erhalten, nach dem Erkalten mit Wasser verdünnt und der Niederschlag mit Soda ausgekocht. Gereinigt wird am besten durch Umkrystallisieren aus Toluol.

0,1159 g gaben 0,1376 g AgCl.

Berechnet für $C_{15}H_6O_2Cl_4$:		Gefunden:
Cl	39,4	39,5 % .

Das neue Tetrachlormethylanthrachinon bildet schöne gelbe Nadeln, die bei 195—196° schmelzen.

5,6,7,8-Tetrachloranthrachinon-2-carbonsäure,



Da die Darstellung dieser Säure aus Tetrachlormethylanthrachinon in bezug auf die Ausbeute nicht ganz befriedigte,

wurde die oben beschriebene Tetrachlortoluylbenzoesäure zunächst mit Kaliumpermanganat zur Tetrachlorbenzophenondicarbonsäure oxydiert; 10 g der Tetrachlortoluylbenzoesäure werden in einer wäßrigen Lösung von 2 g Natriumcarbonat aufgelöst und zu dieser Lösung eine Lösung von 10 g Kaliumpermanganat und 250 ccm Wasser zugesetzt. Die Mischung wird 6 Stunden auf dem Wasserbade erwärmt. Aus dem Reaktionsprodukt wird die neue Säure in üblicher Weise isoliert. Zur Reinigung krystallisiert man am besten aus Alkohol um.

0,3222 g verbrauchten 15,59 ccm $^1/_{10}$-n. Lauge.

Berechnet für $C_{15}H_6O_5Cl_4$:	Gefunden:
Mol.-Gew. 412	408.

0,1923 g gaben 0,2696 g AgCl.

Berechnet für $C_{15}H_6O_5Cl_4$:	Gefunden:
Cl 34,9	34,7 %.

Die in vorzüglicher Ausbeute erhaltene Säure löst sich schwer in Benzol, viel leichter in Alkohol und krystallisiert in weißen Krystallen, die bei 280° schmelzen.

Um die Säure zum Anthrachinonderivat zu kondensieren, wurde 1 g derselben mit 5 ccm Oleum eine Stunde auf 140° erwärmt. Nach dem Verdünnen mit Wasser erhält man die neue Säure als zinnoberrot gefärbten Niederschlag. Da sich diese rote Farbe durch Umkrystallisieren sehr schwer beseitigen läßt, reinigt man die neue Säure besser, indem man sie in Soda löst und die erhaltene blaue Lösung nun mit überschüssiger Soda versetzt. Dadurch fällt das Na-Salz in sehr reinem Zustande aus und kann durch Filtration von der blauen Lauge getrennt werden. Nach dem Waschen mit Sodalösung erhält man das Na-Salz rein. Durch Zersetzen mit Säure und Umkrystallisieren aus Nitrobenzol erhält man die Tetrachloranthrachinoncarbonsäure in Form schwach gelber Nadeln, die bei 295—296° schmelzen.

0,1774 g gaben 0,2577 g AgCl.

Berechnet für $C_{15}H_4O_4Cl_4$:	Gefunden:
Cl 36,4	36,9 %.

Über die Austauschfähigkeit von Halogen in halogensubstituierten Phtalsäuren;

von

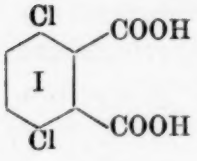
A. Eckert und **F. Seidel.**

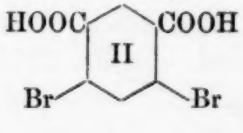
[Aus dem chemischen Laboratorium der landwirtschaftl. Fachabteilung der Prager deutschen technischen Hochschule in Tetschen-Liebwerd.]

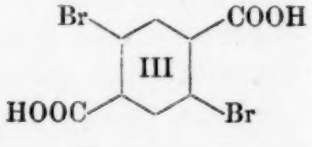
(Eingegangen am 4. Juni 1921.)

Ullmann[1]) hat in Gemeinschaft mit einer großen Zahl von Mitarbeitern gezeigt, daß das Halogenatom in aromatischen Verbindungen bei Gegenwart von Kupfer ungemein leicht durch verschiedene Reste austauschbar ist. So hat er aus o-Chlorbenzoesäure leicht Diphenylamin-o-carbonsäure und Phenyläther-o-carbonsäure erhalten, indem er die o-Chlorbenzoesäure bei Gegenwart von Kupfer mit Anilin oder Phenol kondensierte. Durch Ringschluß kam er von diesen Substanzen leicht zum Acridon, bzw. zum Xanthon.

In der vorliegenden Arbeit wurde versucht, inwieweit sich halogenierte Phtalsäuren für die Darstellung ähnlicher hochkondensierter Systeme eignen. Es wurde untersucht: 3,6-Dichlor-o-phtalsäure (I), 4,6-Dibromisophtalsäure (II) und 2,5-Dibromterephtalsäure (III).







Dabei zeigte sich, daß das Halogen in der Dichlor-o-phtalsäure wenig zu Austauschreaktionen geeignet ist, während sich die beiden anderen Säuren recht gut für Umsetzungen dieser Art eignen.

---

[1]) Z. B. Ann. Chem. **355**, 312 und 359 (1907).

Versuchsteil.

I. 3,6-Dichlor-o-phtalsäure.

Um die 3,6-Diphenoxy-o-phtalsäure herzustellen, wurden 10 g reine 3,6-Dichlorphtalsäure in eine Lösung von 5 g Ätzkali und 30 g Phenol eingetragen und unter Zusatz von etwas Kupfer am Rückflußkühler gekocht.

Während o-Chlorbenzoesäure bei der gleichen Behandlung bereits nach einer Stunde vollständig in Phenoxybenzoesäure übergegangen ist, mußte in unserem Falle viel länger zum Sieden erwärmt werden. Die Schmelze färbt sich dabei dunkelviolett und scheidet Chlorkalium aus. Nach 15 stündigem Kochen wurde mit Wasser verdünnt, angesäuert und das überschüssige Phenol mit Wasserdampf abgetrieben. Als Rückstand erhält man ein braunes Harz, welches mehrmals mit Wasser ausgekocht wurde, um unveränderte Dichlorphtalsäure zu entfernen. Der Rückstand ist in Soda mit schöner, roter Farbe vollständig löslich, mit wenig Salzsäure fällt aus der Lösung zunächst eine dunkle schmierige Substanz aus. Das Filtrat davon liefert, mit Salzsäure angesäuert, ein hellbraunes Harz, das nach einiger Zeit fest wird. Die Substanz erwies sich als halogenfrei, doch waren alle Versuche, sie durch Umkrystallisieren zu reinigen, vergeblich. Aus diesem Grunde wurde von weiteren Versuchen abgesehen.

Ganz vergeblich waren unsere Bemühungen, das Chlor in der Dichlor-o-phtalsäure durch den Anilidorest zu ersetzen.

Aus dem Angeführten ist ersichtlich, daß das Chlor in der 3,6-Dichlor-o-phtalsäure zu Umsetzungen wenig geeignet ist. Erzwingt man einen Austausch des Halogens z. B. durch Kalischmelze, so findet gleichzeitig auch eine Umlagerung statt:

5 g 3,6-dichlorphtalsaures Kalium wurden mit 50 g Kaliumhydroxyd, etwas Wasser und einer Spur Kupfer auf 180° erhitzt. Dann wurde die Schmelze in Wasser gelöst, mit Salzsäure angesäuert und ausgeäthert. Die gesamte Dichlorphtalsäure wurde unverändert wieder gewonnen.

Es wurde daher eine neue Schmelze bei 310° durchgeführt. Bei dieser Temperatur ist die Dichlorphtalsäure nach $1^1/_2$ bis 2 Stunden fast vollständig verschwunden. Man löst die Schmelze

in Wasser auf, säuert mit Schwefelsäure an, bis Kongopapier gebläut wird. Dabei macht sich ein deutlicher Phenolgeruch bemerkbar. Die erhaltene Lösung wird auf dem Wasserbade bis zur Trockne eingedampft und der Salzrückstand mit Äther extrahiert.

Die nach dem Abdampfen des Äthers zurückbleibende Säure wird in Ammoniak gelöst und die ammoniakalische Lösung mit Chlorcalciumlösung versetzt. Dabei fällt eine geringe Menge Niederschlag aus. Die Prüfung desselben ergab, daß er aus dichlorphtalsaurem Calcium besteht. Das Filtrat von diesem wurde abermals angesäuert und ausgeäthert. Nach dem Vertreiben des Äthers bleibt eine dunkelbraun gefärbte Säure zurück, die in Wasser sehr leicht löslich ist. Man erhält aus 20 g Dichlorphtalsäure 12 g der genannten rohen Säure. Mit Ferrichlorid gibt sie eine blaugrüne Färbung. Nach oftmaligem Umkrystallisieren aus Wasser verschwindet die Eisenchloridreaktion schließlich vollständig, und der Schmelzpunkt der Säure steigt von 220 auf 231°.

Die Mutterlauge von der bei 231° schmelzenden Säure wurde mit Bleiacetatlösung versetzt. Der Bleiniederschlag wurde mit Schwefelwasserstoff zerlegt. Beim Eindampfen des Filtrats hinterbleibt ebenfalls die bei 231° schmelzende Säure.

Bei näherer Prüfung erwies sich die so erhaltene Säure als identisch mit α-Resorcylsäure, für welche in der Literatur der Schmp. 233° angegeben ist. Charakterisiert konnte die Säure leicht werden durch ihre Überführung in Anthrachryson.

Es wurde schon erwähnt, daß die rohe Säure mit Eisenchlorid eine blaugrüne Färbung gibt. Die diese Färbung verursachende Substanz befindet sich zur Hauptmenge in der von der Bleifällung verbleibenden Lauge. Entfernt man aus dieser Lauge das Blei mit Schwefelwasserstoff oder Schwefelsäure und dampft dieselbe ein, so erhält man einen dunkel gefärbten Rückstand, der mit Eisenchloridlösung eine stark blaugrüne Färbung gibt. Möglicherweise besteht dieser Rückstand vornehmlich aus Protocatechusäure, doch konnte dieselbe in reinem Zustande daraus nicht isoliert werden.

II. 4,6-Dibromisophtalsäure.

Als Ausgangsmaterial für die Herstellung dieser Säure diente das 4,6-Dibrom-m-xylol.[1]) Die Oxydation desselben in Eisessiglösung mit Chromsäure[2]) lieferte uns unbefriedigende Ausbeuten. Viel zweckmäßiger nimmt man die Oxydation in zwei Stufen vor, indem man zunächst mit Salpetersäure zu 4,6-Dibrom-m-toluylsäure oxydiert.

Für die Ausführung der Oxydation kann man das bei 60—64° schmelzende rohe Dibrom-m-xylol verwenden. 30 g desselben wurden mit 180 ccm Salpetersäure (1,4) und 100 ccm Wasser am Rückflußkühler durch 8 Stunden erhitzt. Nach dem Erkalten wird die ausgeschiedene Säure abfiltriert, mit Wasser gewaschen und sodann mit Soda in Lösung gebracht. Zur Entfernung unoxydierter Anteile wird die trübe Lösung mit Äther ausgeschüttelt. Die extrahierte Lösung liefert mit Salzsäure die Säure in weißen Flocken. Zur Reinigung kocht man dieselbe mehrmals mit großen Mengen Wasser aus. Die Säure hat dann einen Schmelzpunkt von 166°. Um sie weiter zu reinigen, kann man sie heiß in Alkohol lösen und so lange Wasser zusetzen, bis sich die Lösung zu trüben beginnt, worauf man erkalten läßt. Die gleiche Reinigungsoperation wiederholt man mit Aceton.

Die Säure ist schwer löslich in warmem Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aceton und Eisessig. Sehr gut als Krystallisationsmittel eignet sich schwach verdünnte Salpetersäure (2 Teile Salpetersäure und 1 Teil Wasser). Man erhält so eine reinweiße, schön krystallinische Säure, die bei 174° schmilzt.

0,4377 g gaben 15,4 ccm $^1/_{10}$-n. NaOH.

Berechnet für $C_8H_6O_2Br_2$:	Gefunden (durch Titration):
Mol.-Gew. 293,9	290,4.

0,1232 g gaben 0,1563 g AgBr.

Berechnet für $C_8H_6O_2Br_2$:	Gefunden:
Br 54,4	54,0 %.

Zur Reinigung der Säure eignet sich auch das Kalisalz. Man stellt dasselbe dar durch Auflösen der Säure in Pott-

[1]) Auwers, Ber. 32, 3312 (1899).
[2]) Schulz, Ber. 18, 1762 (1885) (Oxyd. von 2,5-Dibrom-p-xylol).

aschelösung. Es ist in heißem Wasser sehr leicht löslich und krystallisiert beim Erkalten in Nädelchen, die sich zu Warzen vereinigen. Die aus dem Kalisalz regenerierte Säure zeigt die bereits oben angeführten Eigenschaften.

Analyse des Kalisalzes:

0,3499 g (trocken) gaben 0,0919 g K_2SO_4.

Berechnet für $C_8H_5O_2Br_2K$:		Gefunden:
K	11,8	11,8 %.

30 g reines Dibrom-m-xylol liefert 20 g bei 168—170° schmelzende rohe Säure.

Zur Herstellung des Methylesters kocht man die Säure mit Methylalkohol und Schwefelsäure. Nach Entfernung des überschüssigen Methylalkohols wird der Ester aus der mit Wasser verdünnten Lösung ausgeäthert und nicht veresterte Säure durch Schütteln der ätherischen Lösung mit Lauge entfernt. Beim Abdampfen des Äthers hinterbleibt der Ester als farbloses Öl, das bei 203—206° (758 mm) unzersetzt destilliert. Nach einigem Stehen wird der Ester fest. Zur weiteren Reinigung krystallisiert man aus Petroläther (30—50°) um. Man erhält auf diese Weise kleine Kryställchen vom Schmelzpunkt 43°.

0,3454 g (nach Zeisel) gaben 0,2597 g AgJ.

Berechnet für $C_9H_8O_2Br_2$:		Gefunden:
OCH_3	10,1	9,9 %.

Der Ester ist in allen gebräuchlichen Lösungsmitteln sehr leicht löslich und zeigt einen angenehmen Geruch.

Zur Überführung des Esters in das Säureamid läßt man den Ester mit wäßrigem Ammoniak bei gewöhnlicher Temperatur stehen. Nach längerem Stehen wird abfiltriert, mit Wasser gewaschen und getrocknet. Das Reaktionsprodukt besteht zur Hauptmenge aus noch unverändertem Ester. Zur Trennung der beiden Komponenten wird mit siedendem Petroläther behandelt, wobei der Ester leicht in Lösung geht, während das Amid als schwer löslich zurückbleibt.

Zur weiteren Reinigung krystallisiert man das Amid noch aus Alkohol um und erhält weiße Nadeln vom Schmp. 188°, die in Alkohol leicht löslich sind.

0,1161 g gaben 4,9 ccm N bei 22° und 744 mm.

Berechnet für $C_8H_7OBr_2N$:		Gefunden:
N	4,8	4,8 %.

Zwecks Oxydation zur 4,6-Dibromisophtalsäure werden 24 g rohe, bei 166° schmelzende Dibrom-m-toluylsäure mit 6 g Pottasche in wenig Wasser gelöst und zu einer Lösung von 26 g Kaliumpermanganat in $2^1/_2$ Liter Wasser zugesetzt; man erwärmt die Mischung durch 12 Stunden auf dem Wasserbade, setzt dann zur Zerstörung des überschüssigen Permanganats Natriumsulfit zu, säuert mit Schwefelsäure an und löst den ausgeschiedenen Braunstein durch weiteren Zusatz von Natriumsulfit. Nach dem Erkalten wird von der ausgeschiedenen Säure abfiltriert und das Filtrat mit Äther ausgeschüttelt. Der Abdampfrückstand des Äthers wird mit der direkt ausgeschiedenen Säure vereinigt. Da die rohe Säure durch die Eisenchloridreaktion zeigt, daß sie mit Spuren von Oxysäuren verunreinigt ist, und da sich weiter zeigte, daß sie noch unoxydiertes Ausgangsmaterial enthält, wurde sie über das Bariumsalz gereinigt. Zu diesem Zwecke behandelt man die Säure mit einer Aufschwemmung von Bariumcarbonat in der Hitze, filtriert heiß ab und versetzt nach dem Erkalten mit einer geringen Menge Salzsäure. Dadurch fällt zuerst die der Oxydation entgangene Toluylsäure. Man filtriert von dieser ab und fällt aus dem Filtrat durch weiteren Zusatz von Salzsäure die Dibromisophtalsäure aus.

Zur Reinigung krystallisiert man noch zweimal aus Wasser um, wonach die so gereinigte Säure noch eine schwache Eisenchloridreaktion zeigt.

Da die wäßrige Lösung der Säure mit Eisenchlorid einen gelben Niederschlag gibt und hierdurch die Farbenreaktion leicht verdeckt werden kann, empfiehlt es sich, die Reaktion in alkoholischer Lösung vorzunehmen. Hierbei geben Spuren von Oxysäuren die rotviolette Färbung.

Aus 24 g roher Toluylsäure erhält man:

2 g Toluylsäure zurück,

20 g der zweimal aus Wasser umkrystallisierten Dibromisophtalsäure,

2 g Dibromisophtalsäure aus der Mutterlauge.

Die so hergestellte Säure schmilzt bei 250—254°.

Zur weiteren Reinigung wurde der Ester dargestellt: 5 g Säure werden in 50 ccm Methylalkohol gelöst und die Lösung mit 5 ccm konzentrierter Schwefelsäure 3 Stunden am Rückflußkühler gekocht.

Nach dem Abdestillieren des Alkoholüberschusses wird mit Äther ausgeschüttelt. Der aus Methylalkohol umkrystallisierte Ester besteht aus weißen Kryställchen, die leicht löslich in heißem, schwer löslich in kaltem Methylalkohol sind und bei 134° schmelzen.

0,2150 g (nach Zeisel) gaben 0,2857 g AgJ.

Berechnet für $C_{10}H_8O_4Br_2$:		Gefunden:
OCH_3	17,6	17,6 %.

Zum Verseifen löst man den Ester in Eisessig, erhitzt zum Sieden und versetzt mit konzentrierter Salzsäure bis zur Bildung einer Trübung. Man kocht so lange unter zeitweisem Zusatz geringer Mengen Salzsäure, bis eine Probe mit Wasser keine Fällung mehr gibt, dann dampft man ein und krystallisiert aus Wasser um.

Die Säure ist in heißem Wasser ziemlich leicht löslich und krystallisiert beim Erkalten in schönen Nadeln aus. Auch aus Alkohol und Essigsäure kann sie leicht umkrystallisiert werden.

0,2018 g gaben 0,2303 g AgBr.

Berechnet für $C_8H_4O_4Br_2$:		Gefunden:
Br	49,3	48,6 %.

Die Säure für diese Analyse war aus Wasser krystallisiert.

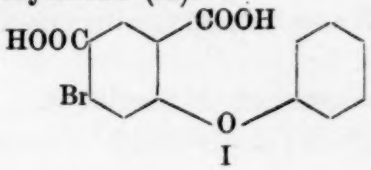
Eine über den Ester gereinigte Analyse gab folgende Zahlen:

0,3524 g gaben 0,4051 g AgBr. Gefunden: 48,9 % Br.

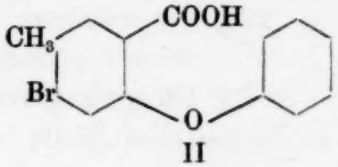
Mit der so erhaltenen Dibromisophtalsäure wurde nun der Versuch unternommen, mit Hilfe der Ullmannschen Methode die Bromatome durch Phenoxyreste zu ersetzen.

1. Einführung eines Phenoxyrestes.

4-Brom-6-phenoxyisophtalsäure (I) und 4-Brom-6-phenoxy-m-toluylsäure (II):



I



II

Um nur ein Bromatom in der Säure durch Phenoxy zu ersetzen, wurde in eine Lösung von 5 g Kaliumhydroxyd in 30 g Phenol und etwas Kupferoxyd 5 g Dibromisophtalsäure eingetragen. Nachdem die Mischung 4 Stunden auf dem Wasserbade erhitzt worden war, zeigte es sich, daß dieses Reaktionsgemisch noch etwa die Hälfte an unveränderter Isophtalsäure enthielt. Es wurde daher der gleiche Ansatz 8 Stunden erhitzt. Das Reaktionsgemisch wurde dann mit Wasser verdünnt, mit Salzsäure angesäuert und das überschüssige Phenol mit Wasserdampf abgekühlt. Die unveränderte Isophtalsäure wird durch wiederholtes Kochen mit heißem Wasser entfernt.

Das wasserunlösliche Reaktionsprodukt (etwa $^3/_4$) wird in Alkohol gelöst, beim Erkalten krystallisiert eine Säure aus, die sich durch Schmelzpunkt und Titration als die später beschriebene Diphenoxysäure erweist. Da auf diesem Wege die Herstellung der Monophenoxysäure nicht möglich ist, wurde der Weg über die 4,6-Dibrom-m-toluylsäure eingeschlagen.

Zu diesem Zwecke wurden in eine Schmelze von 5 g Ätzkali in 30 g Phenol, nebst etwas Kupferpulver, 5 g Dibrom-m-toluylsäure eingetragen und eine Stunde rückfließend gekocht. Nach Entfernung des Phenols wurde das Reaktionsprodukt in Soda gelöst. Die Fällung mit Salzsäure zeitigt die Monophenoxysäure in Form eines dunklen, klebrigen Harzes. 30 g Dibrom-m-toluylsäure geben 30 g rohe harzige Bromphenoxy-m-toluylsäure.

Zur Reinigung löst man die Säure in Eisessig, kocht mit Tierkohle und versetzt die filtrierte heiße Lösung so lange mit Wasser, bis sich eine bleibende Trübung zeigt.

Besser erfolgt die Reinigung, indem man die Säure in Sodalösung in der Hitze auflöst und die klare Lösung mit überschüssiger, gesättigter Sodalösung versetzt. Das Natriumsalz der Säure wird dadurch in Form glänzender Krystallschüppchen ausgefällt. (Bemerkenswert ist, daß man durch Kochsalz das Natriumsalz nicht in der gleichen Weise aussalzen kann.) Nach dem Erkalten wird abfiltriert und zur weiteren Reinigung das Natriumsalz abermals in heißem Wasser gelöst und neuerdings mit Soda ausgesalzen. Nach dem Absaugen und Trocknen erhält man das Natriumsalz als eine

schuppige Krystallmasse. Durch Lösen in Wasser und Zersetzen mit Salzsäure fällt die freie Säure als weiße krystallinische Masse vom Schmp. 137° aus. Zur völligen Reinigung kann man noch aus Essigsäure umkrystallisieren.

0,1013 g gaben 0,0629 g AgBr.

Berechnet für $C_{14}H_{11}O_3Br$:		Gefunden:
Br	26,0	26,4 %.

Aus 30 g roher Säure erhält man so 15 g reiner Säure. Die dunkel gefärbte Mutterlauge vom Natriumsalz gibt beim Ansäuern den Rest der Säure in Form eines dunklen, klebrigen Harzes.

Zur Überführung der Säure in die 4-Phenoxy-6-bromisophtalsäure werden 10 g 6-Brom-4-phenoxy-m-toluylsäure nebst 3 g Pottasche in wenig Wasser gelöst. Diese Lösung wird in eine Lösung von 11 g Kaliumpermanganat in 300 ccm Wasser eingegossen und 8 Stunden auf dem Wasserbade erwärmt. Hierauf zerstört man mit Formaldehyd das überschüssige Permanganat, versetzt mit Oxalsäure und säuert mit Schwefelsäure an. Man erhält Phenoxybromisophtalsäure als ein weißes, krystallinisches Pulver. Zur Reinigung löst man die Säure in Alkohol und versetzt die heiße alkoholische Lösung so lange mit Wasser, bis eine schwache Trübung auftritt.

Die gereinigte Säure krystallisiert in Nädelchen und ist sehr leicht löslich in heißem Alkohol und Eisessig, schwer löslich in heißem Wasser. Sie schmilzt bei 248—249°.

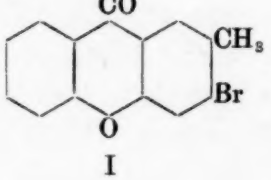
0,2076 g gaben 12,1 ccm $^1/_{10}$-n. NaOH.

Berechnet für $C_{14}H_9O_5Br$:		Gefunden (durch Titration):
Mol.-Gew.	339	342.

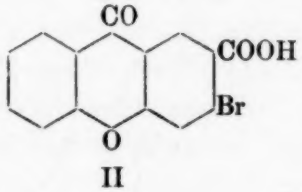
0,1839 g gaben 0,1021 g AgBr.

Berechnet für $C_{14}H_9O_5Br$:		Gefunden:
Br	23,7	23,6 %.

2-Methyl-3-bromxanthon (I) und 3-Bromxanthon-2-carbonsäure (II):



I



II

Zur Erzielung des Ringschlusses wird 1 g der 4-Brom-6-phenoxy-m-toluylsäure mit 10 ccm konzentrierter Schwefelsäure eine Stunde auf dem Wasserbade erhitzt. Die schwefelsaure Lösung wird sodann in Wasser gegossen und das gefällte Rohprodukt zur Entfernung unangegriffener Säuren mit wäßrigem Ammoniak ausgelaugt. Es ist nicht notwendig, zur Darstellung des Xanthons die Säure zu reinigen. Wenn man von der rohen, harzigen Säure ausgeht, erhält man ein braun gefärbtes Rohprodukt, das durch Behandlung mit Ammoniak leicht reinweiß wird. Man krystallisiert dann noch aus Eisessig um.

Methylbromxanthon ist leicht löslich in Methylalkohol und Eisessig, beim Erkalten krystallisiert es in Nadeln vom Schmp. 146°.

Die Brombestimmung wurde nach Carius durchgeführt.

0,1548 g gaben nach Carius 0,1014 g AgBr.

Berechnet für $C_{14}H_9O_2Br$:		Gefunden:
Br	27,7	27,9 %.

Die Lösung des Xanthons in Schwefelsäure ist gelb gefärbt, zeigt jedoch eine für ein Xanthonderivat auffallend schwach grünliche Fluorescenz.

Zur Darstellung von 3-Bromxanthon-2-carbonsäure wurde eine Lösung von Brommethylxanthon in Eisessig mit Schwefelsäure angesäuert und zu dieser eine wäßrige Lösung von Chromtrioxyd zugefügt. Die Substanz ist gegen Oxydationsmittel ungemein beständig, und selbst nach 12 stündigem Kochen ist die Hauptmenge noch unverändert.

Zur Isolierung der gebildeten Säure wird das Reaktionsgemisch mit Wasser verdünnt, abfiltriert und das Filtrat chromfrei gewaschen. Hierauf wird mit verdünntem Ammoniak ausgekocht und vom unveränderten Brommethylxanthon abfiltriert. Durch Ansäuern des Filtrats mit Salzsäure fällt die Bromxanthoncarbonsäure in weißen Flöckchen aus.

Zur Reinigung wird aus Eisessig umkrystallisiert.

Weit besser erhält man die Säure, wenn man von der 4-Brom-6-phenoxyisophtalsäure ausgeht. Die Überführung derselben in 3-Bromxanthon-2-carbonsäure kann entweder mittels konzentrierter Schwefelsäure oder über das Säurechlorid erfolgen.

Nach der ersten Methode erhitzt man einen Teil der Säure mit 10 Teilen konzentrierter Schwefelsäure eine Stunde auf dem Wasserbade. Die Lösung wird dann in Wasser gegossen, und die ausgeschiedene Säure abfiltriert. Man reinigt sie durch Krystallisation aus Eisessig und erhält sie in Form weißer, undeutlicher Kryställchen. Die Säure ist schwer löslich in Eisessig und Alkohol und schmilzt unscharf bei 338—344°. In konzentrierter Schwefelsäure ist sie mit gelber Farbe löslich und zeigt schwach gelbgrüne Fluorescenz. Wie aus der Analyse ersichtlich ist, ist die so erhaltene Säure nicht ganz rein.

0,2613 g, in Wasser suspendiert, gaben 8,67 ccm $^1/_{10}$-n. NaOH.

Berechnet für $C_{14}H_7O_4Br$:	Gefunden (durch Titration):
Mol.-Gew. 319	301,4.

0,1658 g, in Alkohol suspendiert, gaben 5,32 ccm $^1/_{10}$-n. NaOH.

Berechnet für $C_{14}H_7O_4Br$:	Gefunden (durch Titration):
Mol.-Gew. 319	312.

0,1648 g gaben 0,0948 g AgBr.

Berechnet für $C_{14}H_7O_4Br$:	Gefunden:
Br 25,1	24,5 %.

Zur Darstellung über das Säurechlorid werden 10 g fein gepulverte Bromphenoxyisophtalsäure mit 25 ccm Benzol übergossen und sodann 7 g Phosphorpentachlorid zugesetzt. Nach $^1/_2$ stündigem Sieden ist die lebhafte Chlorwasserstoffentwicklung beendet und die Säure bis auf einen kleinen Rest in Lösung gegangen. Nun fügt man in Portionen 5 g fein gepulvertes, wasserfreies Aluminiumchlorid zu, wobei man jedesmal die stürmisch einsetzende Reaktion ablaufen läßt.

Nach beendetem Eintragen des Aluminiumchlorids wird noch ca. 20 Minuten zum Sieden erhitzt; sodann wird erkalten gelassen, vorsichtig Wasser zugesetzt und mit Salzsäure angesäuert. Nachdem das Benzol durch Wasserdampfdestillation entfernt wurde, wird die erhaltene Säure filtriert.

Zur Reinigung läßt man die Säure durch Sodalösung gehen; aus dem Filtrat kann man mit Salzsäure ca. 7 g Xanthoncarbonsäure abscheiden.

Die Methode ist der Schwefelsäuremethode vorzuziehen, doch ist auch die nach derselben dargestellte Säure nicht ganz rein.

0,1381 g gaben 4,68 ccm $^1/_{10}$-n. NaOH.

Berechnet für $C_{14}H_7O_4Br$:	Gefunden (durch Titration):
Mol.-Gew. 319	295.

Zur Darstellung des 3-Bromxanthon-2-carbonsäuremethylesters löst man die Säure in konzentrierter Schwefelsäure und versetzt die Lösung mit dem gleichen Volumen Methylalkohol. Das Gemisch wird eine Stunde rückfließend gekocht, das Reaktionsprodukt mit Wasser ausgefällt, abfiltriert und zur Entfernung unveränderter Säure mit Soda gewaschen.

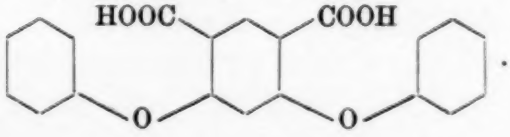
Der Ester ist leicht löslich in Methylalkohol und krystallisiert aus diesem in nahezu weißen Nadeln, die bei 154—155° schmelzen.

0,2082 g gaben nach Zeisel 0,1418 g AgJ.

Berechnet für $C_{15}H_9O_4Br$:	Gefunden:
OCH_3 9,3	9,0 %.

2. Einführung von zwei Phenoxyresten.

4,6-Diphenoxyisophthalsäure:



Zu einer Schmelze von 60 g Phenol, 70 g Pottasche und etwas Kupferpulver bringt man 10 g rohe Dibromisophtalsäure. Nach kurzem Erwärmen färbt sich die Flüssigkeit violett. Man erhält eine Stunde rückfließend im Sieden und entfernt das überschüssige Phenol durch Wasserdampfdestillation, nachdem man die Säure mit Salzsäure gefällt hat.

Die Säure wird in Soda gelöst, mit Tierkohle gekocht und filtriert. Aus dem Filtrat fällt man mit wenig Salzsäure, die man bis zum Erscheinen reiner Säure tropfenweise zusetzt, zuerst die harzigen Verunreinigungen aus und filtriert von diesen ab. Sodann fällt man die Säure durch weiteren Zusatz von Salzsäure aus. Die Ausbeute beträgt 10 g.

Zur Reinigung krystallisiert man aus Alkohol um; die Säure ist unlöslich in Wasser, ziemlich leicht löslich in heißem Alkohol und Eisessig. Sie schmilzt bei 256—258°.

0,2095 g gaben 11,91 ccm $^1/_{10}$-n. NaOH.

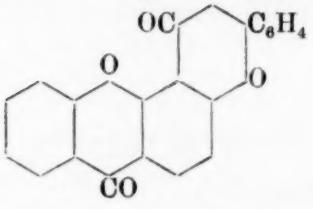
Berechnet für $C_{20}H_{14}O_6$:	Gefunden (durch Titration):
Mol.-Gew. 350,2	351,8.

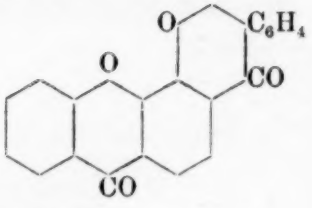
0,1083 g gaben 0,2717 g CO_2 und 0,0405 g H_2O.

Berechnet für $C_{20}H_{14}O_6$:	Gefunden:
C 68,6	68,4 %
H 4,0	4,2 „ .

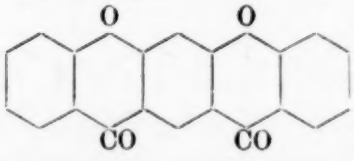
Durch Ringschluß gelangt man von der Diphenoxyisophtalsäure zu einem „Dixanthon".

Dixanthone sind in der Literatur zwei beschrieben. Beide wurden von Kostanecky[1]) dargestellt, der sie als Nebenprodukte bei der Darstellung von Oxyxanthon aus Salicylsäure und Phenolen erhielt. Auf Grund seiner Versuche gibt Kostanecky den beiden Dixanthonen folgende Formeln:





Unsere Säure liefert folgendes Dixanthon:



Zur Darstellung des Dixanthons wurden 7 g Säure mit 70 g konzentrierter Schwefelsäure auf dem Wasserbade erwärmt. Da man durch direktes Eingießen der Reaktionsflüssigkeit einen unfiltrierbaren, schleimigen Niederschlag erhält, wurde die schwefelsaure Lösung in eine Krystallisierschale gegossen und unter einer Glasglocke über stark angefeuchtetem Filterpapier über Nacht stehen gelassen. Dabei scheidet sich die Hauptmenge in feinen Kryställchen aus. Man verdünnt weiter unter fortgesetztem Rühren und Kühlen mit der gleichen Gewichtsmenge Wasser und filtriert die noch ziemlich starke Schwefelsäure über ein gehärtetes Filter ab. Das braun gefärbte Filtrat enthält noch organische Substanz. Der Rückstand

[1]) Ber. 25, 1654 (1892) und 26, 71 (1893).

nimmt beim Waschen mit Wasser sofort schleimige Beschaffenheit an und wird durchs Filter mitgerissen. Man muß das Waschen daher vermeiden und schlägt zweckmäßig folgenden Weg ein. Der Filterrückstand wird mit gepulverter Pottasche verrührt, bis die Masse alkalisch reagiert. Nach dem Trocknen wird das feinst gepulverte Material mit Xylol erschöpfend extrahiert. Auf diese Weise gewinnt man aus dem Reaktionsgemisch etwa $1^1/_2$ g Dixanthon, das sich bereits während der Extraktion abscheidet.

Zur Reinigung krystallisiert man es am besten aus Nitrobenzol um.

Das Dixanthon krystallisiert in langen, schwach gelblichen Nadeln, löst sich sehr schwer in Alkohol und Benzol, leichter in Xylol und Eisessig, am besten aber in Nitrobenzol. Es ist ferner leicht löslich in konzentrierter Schwefelsäure; die Lösung ist gelb und zeigt starke gelbgrüne Fluorescenz. Der Schmelzpunkt ist 353°.

0,2712 g gaben 0,7575 g CO_2 und 0,0848 g H_2O.

Berechnet für $C_{20}H_{10}O_4$:		Gefunden:
C	76,4	76,2 %
H	3,2	3,5 „ .

Die schlechte Ausbeute ist darauf zurückzuführen, daß der größte Teil in eine Sulfosäure des Dixanthons überführt wird.

Zur Isolierung derselben wurde die oben erwähnte wäßrige Lösung und das mit Xylol ausgelaugte Material in heißem Wasser gelöst und mit Salzsäure schwach angesäuert. Beim Erkalten krystallisiert dann das Kalisalz der Sulfosäure aus. Zur Reinigung krystallisiert man aus sehr verdünnter Chlorkalilösung um, wobei es allerdings häufig vorkommt, daß die gesamte Flüssigkeit zu einer durchsichtigen Gallerte erstarrt. Durch heftiges Rühren und längeres Stehenlassen bilden sich dann kleine Kryställchen des Kalisalzes.

Versuche, die unternommen wurden, um die Sulfogruppe abzuspalten, zeigten, daß die Substanz sehr beständig ist, so daß nach 2stündigem Erhitzen mit konzentrierter Salzsäure auf 180—190° die Sulfosäure unverändert zurück erhalten wurde. Da der Ringschluß mit konzentrierter Schwefelsäure nicht befriedigte, wurde der Weg über das Säurechlorid gewählt.

Zu diesem Zwecke wurde 1 Teil 2,4-Diphenoxyisophthalsäure mit 15 Teilen Thionylchlorid in einem Kölbchen rückfließend erhitzt. Die Säure löst sich nach kurzem Sieden nahezu völlig auf, beim weiteren Kochen scheiden sich gelbliche Kryställchen aus, deren Menge rasch zunimmt. Nach dem Verjagen des Thionylchlorids erwies sich die erhaltene Substanz als „Dixanthon". Es war also durch die Behandlung mit Thionylchlorid ein glatter Ringschluß von statten gegangen. Dieser Vorgang ist bemerkenswert, da das Thionylchlorid mit Carbonsäuren in der Regel nur Säurechloride gibt.[1])

Verhalten der Diphenoxysäure beim Erhitzen.

Erwärmt man dieselbe nur wenige Grade über ihren Schmelzpunkt, so beginnt sie zu schäumen. Erwärmt man eine größere Menge durch 20 Minuten zum Sieden, so erstarrt das Reaktionsgemisch zu einer Krystallmasse. Dieses wurde fein gepulvert und zur Entfernung unveränderter Säure mit Lauge ausgekocht (wobei nur ein kleiner Teil in Lösung geht), und sodann die erkaltete Flüssigkeit ausgeäthert. Der alkali- und ätherunlösliche Anteil wird aus Nitrobenzol umkrystallisiert und erweist sich als Dixanthon.

Die ätherische Lösung hinterläßt beim Eindampfen eine geringe Menge rotbraun gefärbtes Öl, welches beim Verreiben mit Eisessig nach einiger Zeit krystallinisch erstarrt. Auf Ton abgepreßt, erhält man nahezu farblose Krystalle, die unscharf bei 88—96° schmelzen, deren Menge jedoch zur Charakterisierung nicht hinreichte.

Versuche zur Reduktion des Dixanthons.

Zu diesem Zwecke wurde das Dixanthon in Alkohol suspendiert und mit metallischem Natrium behandelt. Dabei färbt sich die Flüssigkeit rötlich, die Färbung verschwindet aber recht bald, und beim Aufarbeiten wurde das Dixanthon unverändert zurückgewonnen.

Wesentlich besser erhält man die unbeständige, rosa gefärbte Reduktionsstufe, wenn man etwas Dixanthon, zweck-

[1]) Hans Meyer zitiert in Analyse und Konstitutionsermittlung III. Aufl., S. 555 einen einzigen derartigen Ringschluß.

mäßig im Zustande feinster Verteilung (wie man es z. B. durch Lösen in Alkohol und Fällen mit Wasser erhält), mit konzentriertem Ammoniak und Zinkstaub erwärmt.

Nach kurzem Kochen färbt sich die Flüssigkeit in der Durchsicht hellviolettrot, die Lösung fluoresciert stark gelb. Zur Charakterisierung des sehr unbeständigen Reduktionsproduktes wurden noch keine weiteren Versuche unternommen.

Die Reaktion, die der Anthrachinonreaktion gleicht, eignet sich sehr gut zur Identifizierung geringer Mengen Dixanthons. Auch die oben beschriebene Sulfosäure desselben zeigt diese Reaktion, wenn man ihre wäßrige Lösung mit Ammoniak und Zinkstaub erhitzt.

Um die CO-Gruppe des Dixanthons vollständig zu reduzieren, wurde es mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor behandelt. Gleiche Teile Dixanthon und roter Phosphor werden mit dem zehnfachen Gewicht an Jodwasserstoffsäure 2 Stunden rückfließend im Sieden erhalten. Dann wird mit Wasser verdünnt und abfiltriert. Die Aufarbeitung des Reaktionsproduktes ergab, daß das Dixanthon unverändert geblieben ist.

Um die Reduktion zu erzwingen, wurde das gleiche Gemenge auf 180—200° erhitzt, wobei ein Teil des Dixanthons in ein Öl übergeht, während der Rest unverändert bleibt. Da dieser unveränderte Rest erst nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Nitrobenzol rein erhalten werden konnte, ist es wohl auch möglich, daß etwaige labile Reduktionsstufen wieder oxydiert wurden. Da eine glatte Reduktion mit Jodwasserstoffsäure nicht zu erzielen war, wurde die Zinkstaubdestillation versucht. Bei der Destillation von einem Teil Dixanthon mit 10 Teilen Zinkstaub in der gewöhnlichen Weise entsteht nur eine minimale Menge von Sublimat, während die Hauptmenge zugrunde geht. Die angestellten Reduktionsversuche führten also bisher nicht zum Ziel.

3. Einführung stickstoffhaltiger Reste.

4,6-Dianilidophtalsäure.

5 g Dibromisophtalsäure werden mit 30 ccm Anilin, 5 g fein gepulvertem Ätzkali und etwas Kupferoxyd durch acht

Stunden auf dem Wasserbade erhitzt. Es bildet sich rasch ein grauer Brei. Nach dem Erkalten treibt man alkalisch das Anilin durch Dampfdestillation ab und fällt die Säure mit Salzsäure aus. Man erhält einen gelbroten Niederschlag. Zur Entfernung unveränderter Dibromisophtalsäure kocht man wiederholt mit Wasser aus.

Zur Reinigung löst man die Säure am besten in Ammoniak und fällt die siedende Lösung mit Bariumchlorid. Das ausgeschiedene Bariumsalz wird heiß filtriert und 2—3 mal mit Wasser ausgekocht. Durch Zersetzen des Bariumsalzes mit Salzsäure gewinnt man die freie Säure als nahezu farblose Masse.

Zur weiteren Reinigung krystallisiert man aus Nitrobenzol um. Die erhaltene Säure ist bromfrei und erweist sich als Dianilidoisophtalsäure.

Sie ist sehr schwer löslich in Alkohol und Eisessig, leichter in heißem Xylol. Am besten löst sie sich in Nitrobenzol. Beim Erkalten krystallisiert sie in langen, schwach rötlichen Nadeln.

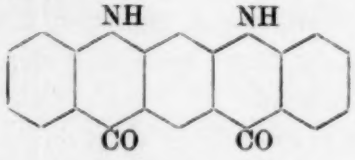
Beim Erhitzen färbt sie sich bei 265° dunkel und schmilzt unter starkem Schäumen unscharf bei 270—273°. Die farblose Lösung der Säure in konzentrierter Schwefelsäure färbt sich durch Salpetersäure gelb bis gelbbraun, durch wäßrige Eisenchloridlösung prachtvoll violettrot.

0,2018 g gaben 14,2 ccm N bei 23° und 744 mm.

Berechnet für $C_{20}H_{16}O_4N_2$:	Gefunden:
N 8,0	7,9 %.

Die von dem Bariumsalz der Dianilidophtalsäure abfiltrierte Lauge liefert beim Zersetzen mit Salzsäure einen roten Niederschlag. Es ist nicht gelungen, ihn völlig zu reinigen. Nach oftmaligen Umkrystallisieren aus Alkohol oder verdünntem Eisessig erhält man die Säure als graubraunes Pulver, welches Brom und Stickstoff enthält. Wegen der Schwierigkeit, die die Substanz der Reinigung entgegensetzt, wurden weitere Versuche unterlassen, sie dürfte jedoch Monoanilidobromisophtalsäure sein. Bei der beschriebenen Versuchsanordnung erhält man nur etwa ein Drittel der berechneten Menge an Dianilidoisophtalsäure.

Durch Ringschluß gelangt man von derselben zu folgendem „Chinacridon“:



Ein Chinacridon wurde bereits von Ullmann und Maag[1]) beschrieben. Ein Oxyderivat eines Chinacridons beschreibt Niementowski.[2])

Die Überführung der 4,6-Dianilidoisophtalsäure in das Chinacridon gelingt mit konzentrierter Schwefelsäure nicht. Erhitzt man die schwefelsaure Lösung, so tritt zwar Verfärbung ein, doch erhält man beim Fällen mit Wasser stets Produkte, die in Alkalien löslich sind. Es wurde daher der Versuch unternommen, den Ringschluß über das Säurechlorid durchzuführen. Zu diesem Zwecke wurde $1^1/_2$ g Dianilidosäure mit 5 ccm Thionylchlorid eine Stunde rückfließend erhitzt. Die Säure löst sich dabei im Thionylchlorid nicht auf, sondern es entsteht eine schwarze Masse.

Nach dem Abtreiben des Thionylchlorids wurde mit Wasser versetzt und abfiltriert. Das zurückbleibende Produkt wird mit Pottasche ausgekocht, um saure Anteile zu entfernen. Man erhält auf diese Weise ein dunkles, körniges Produkt, welches sehr schwer löslich ist in Xylol, leichter in heißem Nitrobenzol. Die Substanz läßt sich nur sehr schwer reinigen.

Besser erhält man das Chinacridon nach folgender Methode:

Man übergießt 5 g Dianilidosäure mit 20 ccm Xylol und fügt 7 g Phosphorpentachlorid zu. Unter starker Chlorwasserstoffentwicklung löst sich beim Kochen die Säure in dem Xylol auf, indem sich das Säurechlorid bildet. Nach kurzem Kochen erhält man eine klare Lösung, die bei Verwendung roher Anilidosäure braun gefärbt ist. In diese braune Flüssigkeit trägt man nun 5 g fein gepulvertes, wasserfreies Aluminiumchlorid in kleinen Portionen ein. Dabei entwickelt sich neuerdings stürmisch Chlorwasserstoff. Man erwärmt nach vollendetem Eintragen noch eine halbe Stunde zum Sieden, versetzt

[1]) Ber. 39, 1695 (1906).
[2]) Ber. 29, 76 (1896) und 52, 461 (1919).

dann mit Wasser, dampft das überschüssige Xylol mit Wasserdampf ab, filtriert und wäscht das erhaltene Produkt mit Wasser aus. Zur Entfernung geringer Mengen beigemischter saurer Produkte kocht man noch mit verdünnter Sodalösung aus und wäscht abermals.

Zur Reinigung krystallisiert man das so erhaltene Produkt aus Nitrobenzol um. Der Stoff ist sehr schwer löslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln. Aus Nitrobenzol erhält man ihn in Form gelber Nadeln. Man kann das rohe Produkt auch reinigen, indem man es im Extraktionsapparat mit Xylol behandelt. Das Xylol löst die Verunreinigungen, während das Chinacridon in der Extraktionshülse ungelöst zurückbleibt.

0,1241 g gaben 9,9 ccm N bei 24° und 750 mm.

Berechnet für $C_{20}H_{12}O_2N_2$:		Gefunden:
N	9,0	9,1 %.

In konzentrierter Schwefelsäure löst sich das Chinacridon mit violettroter Farbe auf. Die Lösung fluoresciert rot. Versetzt man die Lösung mit wäßriger Eisenchloridlösung, so verschwindet die violettrote Farbe ziemlich rasch, tritt jedoch nach einiger Zeit wieder hervor.

Verhalten der Dianilidosäure beim Erhitzen.

1 g der Säure wird in einem Reagensglas zum Schmelzen erhitzt und so lange in Fluß gehalten, bis die stürmische Gasentwicklung aufhört. Nach dem Erkalten löst man in Alkohol auf und filtriert von den Verunreinigungen ab. Beim Verdunsten des Alkohols bleiben Nadeln zurück. Man preßt auf Ton ab und krystallisiert aus Benzol oder noch besser aus Ligroin (Sdp. 60—100°) um.

Man erhält schwach rötlich gefärbte, lange Nadeln vom Schmp. 95°. Die Substanz ist leicht löslich in Alkohol und Eisessig, schwerer in Ligroin. Mit konzentrierter Schwefelsäure erhält man die gleichen Farbreaktionen, wie sie bei der Säure beschrieben wurden. Die neue Substanz ist unlöslich in Alkalien und ergab nachstehende Analysenwerte:

0,2437 g gaben 0,134 g CO_2 und 0,7352 g H_2O.
0,3285 g gaben 32,8 ccm N bei 22° und 742 mm.

Berechnet für $C_{18}H_{16}N_2$:		Gefunden:
C	83,0	82,3 %
H	6,2	6,2 „
N	10,8	11,3 „ .

Aus dem Verhalten und aus der Analyse ergibt sich, daß die Substanz anzusprechen ist als m-Dianilidobenzol[1]), das aus der Säure durch Kohlensäureabspaltung entstanden ist.

4. Einführung des Anilidorestes in die Bromxanthoncarbonsäure.

Erwärmt man Bromxanthoncarbonsäure mit Anilin, so gelingt es ohne Schwierigkeit, das Brom durch den Anilidorest zu ersetzen. Man erhält die 3-Anilidoxanthon-2-carbonsäure. Zu ihrer Darstellung erwärmt man 5 g rohe Bromxanthoncarbonsäure mit 20 ccm Anilin, 5 g fein gepulvertem Ätzkali und etwas Kupfer. Nach 2 stündigem Sieden wird das überschüssige Anilin mit Wasserdampf abgeblasen, die alkalische Lösung von einer geringen Menge unlöslicher Produkte abfiltriert und angesäuert. Die Anilidosäure fällt in Form hellgelber Flocken, die schon nahezu rein sind.

Zur Reinigung krystallisiert man am besten aus Eisessig um.

0,2089 g gaben 7,97 ccm N bei 23° und 744 mm.

Berechnet für $C_{20}H_{13}O_4N$:	Gefunden:
N 4,23	4,3 % .

0,1626 g verbrauchen 5,38 ccm $^1/_{10}$-n. NaOH.

Berechnet für $C_{20}H_{13}O_4N$:	Gefunden (durch Titration):
Mol.-Gew. 331,2	330,6.

Die Säure schmilzt bei 310—313°.

Verhalten der Anilidosäure beim Erwärmen.

Erhitzt man die Anilidosäure über ihren Schmelzpunkt, so geht sie unter Kohlensäureabspaltung in das 3-Anilidoxanthon über.

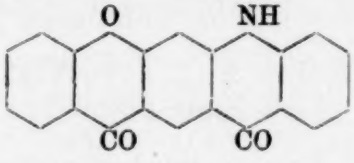
Zur Isolierung des Anilidoxanthons pulvert man die geschmolzene Masse und kocht mit verdünnter Sodalösung aus. Der Rückstand wird zur Reinigung aus Alkohol oder verdünnter Essigsäure umkrystallisiert. Man erhält auf diese Weise das Anilidoxanthon in Form grüngelber Nädelchen.

[1]) Ber. 16, 2795 (1883).

0,2845 g gaben 12,4 ccm N bei 22° und 744 mm.

Berechnet für $C_{19}H_{13}O_2N$:		Gefunden:
N	4,88	4,9 %.

Durch Ringschluß gelangt man von der 3-Anilidoxanthon-2-carbonsäure zu folgendem Ringsystem:



Der Ringschluß wird wieder am besten über das Säurechlorid ausgeführt. Man suspendiert zu diesem Zwecke die Säure in 5 Teilen Xylol und fügt Phosphorpentachlorid zu. Sodann erwärmt man bis zur Beendigung der Chlorwasserstoffentwicklung und erhält eine klare Lösung des Säurechlorids. Hierauf fügt man einen Teil fein gepulvertes, wasserfreies Aluminiumchlorid zu und erwärmt wieder bis zur Beendigung der Chlorwasserstoffentwicklung. Nach Zusatz von verdünnter Salzsäure destilliert man das Xylol mit Wasserdampf ab und krystallisiert den Rückstand aus Nitrobenzol um. Das Kondensationsprodukt löst sich in Nitrobenzol bedeutend leichter als das Chinacridon und krystallisiert daraus in gelben Kryställchen.

0,1040 g gaben 4,15 ccm N bei 22° und 744 mm.

Berechnet für $C_{20}H_{11}O_3N$:		Gefunden:
N	4,48	4,52 %.

III. 2,5-Dibromterephtalsäure.

Zur Herstellung dieser Säure war es ebenfalls zweckmäßig, das 2,5-Dibrom-p-xylol zunächst mit Salpetersäure zu 2,5-Dibrom-p-toluylsäure zu oxydieren.

50 g Dibrom-p-xylol wurden mit 500 ccm Salpetersäure (1 zu 3) 8 Stunden rückfließend zum Sieden erhitzt. Nach dem Erkalten filtriert man ab, verdünnt die salpetersaure Lösung mit Wasser, löst die filtrierte Masse in Äther und schüttelt die ätherische Lösung wiederholt mit Sodalösung aus.

Nach dem Ansäuern der Sodalösung mit Salzsäure und Abfiltrieren erhält man 25 g rohe Toluylsäure, die zur Reinigung

zweimal aus Alkohol umkrystallisiert wurde. Sie hat sodann den Schmp. 195° und stimmt in ihren Eigenschaften mit der von Schulz[1]) hergestellten Säure überein. Aus ihr wurde die 2,5-Dibromterephtalsäure nach Schulz[1]) dargestellt.

20 g 2,5-Dibrom-p-toluylsäure werden in einer Lösung von 5 g Pottasche in Wasser gelöst und einer Lösung von 22 g Permanganat in 2 Liter Wasser zugefügt. Zur Oxydation erwärmt man 12 Stunden auf dem Wasserbade. Die in bekannter Weise isolierte Säure stimmt in Eigenschaften und Schmelzpunkt mit der zuerst von Claus und Wimmel[2]) dargestellten 2,5-Dibromterephtalsäure überein.

Einführung von Phenoxyresten.

Zur Einführung derselben werden 10 g Dibromterephtalsäure zu einer Lösung von 17 g Pottasche in 60 g Phenol nebst etwas Kupferpulver zugesetzt und eine Stunde rückfließend zum Sieden erhitzt. Die erhaltene Schmelze wird in gewöhnlicher Weise aufgearbeitet; man erhält 10 g rohe Diphenoxyterephtalsäure.

Zur Reinigung krystallisiert man sie aus Alkohol und Eisessig um. Die Säure ist in den genannten Lösungsmitteln ziemlich leicht löslich und krystallisiert beim Erkalten in weißen Krystallen, die bei 314° schmelzen.

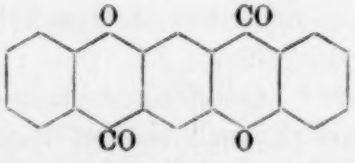
0,0950 g verbrauchen 5,36 ccm $^1/_{10}$-n. NaOH.

Berechnet für $C_{20}H_{14}O_6$:	Gefunden (durch Titration)
Mol.-Gew. 350,2	354,2.

0,1057 g gaben 0,2643 g CO_2 und 0,0357 g H_2O.

Berechnet für $C_{20}H_{14}O_6$:	Gefunden:
C 68,56	68,22 %
H 4,03	3,78 „ .

Durch Ringschluß erhält man aus dieser Säure folgendes Dixanthon:



Behandelt man die 2,5-Diphenoxyterephtalsäure mit konzentrierter Schwefelsäure, so wird die Hauptmenge der Säure

[1]) Ber. 18, 1762 (1885). [2]) Ber. 13, 904 (1880).

in wasserlösliche Produkte übergeführt. Man wählt daher zweckmäßiger den Weg über das Säurechlorid.

2 g reine Säure werden mit 10 ccm Thionylchlorid zum Sieden erhitzt. Nach etwa $^1/_2$ stündigem Kochen ist die Säure völlig gelöst. Während bei der Diphenoxyisophtalsäure der Ringschluß schon durch Kochen mit Thionylchlorid bewirkt wird, bildet sich in diesem Falle nur das Säurechlorid. Um den Ringschluß zu erzielen, werden 2 g fein gepulvertes, wasserfreies Aluminiumchlorid zugesetzt. Nach Beendigung der Chlorwasserstoffentwicklung verdünnt man mit Wasser und filtriert nach dem Aufkochen das gebildete Produkt ab.

Zur Reinigung krystallisiert man aus Nitrobenzol um.

Ein etwas reineres Produkt erhält man, wenn man das Säurechlorid mit Phosphorpentachlorid herstellt.

2 g Säure werden in 10 ccm Xylol verteilt, 2 g Phosphorpentachlorid zugesetzt und zum Sieden erhitzt. Unter Chlorwasserstoffentwicklung löst sich die Säure rasch auf. Mit Aluminiumchlorid wird der Ringschluß in der gewöhnlichen Weise bewirkt. Man kocht bis zur Beendigung der Chlorwasserstoffentwicklung, treibt das Xylol mit Wasserdampf ab und krystallisiert aus Nitrobenzol um.

Das Rohprodukt ist bereits nach einmaligem Umkrystallisieren rein gelb, während die nach den anderen Methoden dargestellten Produkte anfangs grünlich waren und wiederholt umkrystallisiert werden mußten.

0,1264 g gaben 0,3519 g CO_2 und 0,0381 g H_2O.

Berechnet für $C_{20}H_{10}O_4$:		Gefunden:
C	76,41	75,95 %
H	3,21	3,37 „ .

Das Dixanthon löst sich schwer in niedrig siedenden Lösungsmitteln, wie Alkohol und Eisessig, etwas leichter in Xylol, sehr leicht in heißem Nitrobenzol und krystallisiert in kleinen, gelben Kryställchen.

In konzentrierter Schwefelsäure löst es sich mit prachtvoll roter Farbe, mit schwach blauem Stich. Die Lösung zeigt viel schwächere Fluorescenz, als das isomere Dixanthon.

Über Octochloranthrachinon;

von

Alfred Eckert.

[Aus dem chemischen Laboratorium der landwirtschaftl. Fachabteilung der Prager deutschen technischen Hochschule in Tetschen-Liebwerd.]

(Eingegangen am 4. Juni 1921.)

Bei Wiederholung früherer Versuche[1]), die sich mit der Einwirkung von Antimonpentachlorid auf Anthrachinon beschäftigten, wurde die Beobachtung gemacht, daß neben den damals schon beschriebenen hochchlorierten Anthrachinonen auch das perchlorierte Anthrachinon entsteht. Zu dessen Darstellung wird ein Teil Anthrachinon mit etwa 20—25 Gewichtsteilen Antimonpentachlorid und etwas Jod 4 Stunden zum schwachen Sieden erwärmt. Nach dem Entfernen des Antimons aus dem Reaktionsprodukt wird es wiederholt mit verdünnter Sodalösung ausgekocht, um die Perchlorbenzoylbenzoesäure zu entfernen, und der Rückstand wiederholt aus Chlorbenzol und Eisessig umkrystallisiert. Man erhält so das Octochloranthrachinon, das in den genannten Lösungsmitteln ziemlich schwer löslich ist, in Form gelber Nadeln, die über 360° schmelzen.

0,1391 g gaben 0,3286 g AgCl.

Berechnet für $C_{14}O_2Cl_8$:		Gefunden:
Cl	58,7	58,4 %.

In den Mutterlaugen vom Octochloranthrachinon finden sich die niedriger chlorierten Anthrachinone, namentlich das 1,4,5,8-Tetrachloranthrachinon und das Heptachloranthrachinon vom Schmp. 302°.

[1]) Monatsh. **36**, 175, 269 (1915); Ber. **47**, 2629 (1914).

Notiz über Pentabrombenzol;

von

Alfred Eckert.

[Aus dem chemischen Laboratorium der landwirtschaftl. Fachabteilung der Prager deutschen technischen Hochschule in Tetschen-Liebwerd.]

(Eingegangen am 4. Juni 1921.)

Früher[1]) wurde die Einwirkung von Schwefelsäure auf Perbrombenzoylbenzoesäure beschrieben und dabei eine Spaltung dieser Substanz in Tetrabromphtalsäure und Pentabrombenzol beobachtet. Bei Wiederholung dieser Versuche zeigte es sich, daß zwar primär diese Reaktion stattfindet, daß aber neben dieser Reaktion noch eine andere vor sich geht. Das zunächst gebildete Pentabrombenzol ist nämlich gegen Schwefelsäure bei der hohen Temperatur der Spaltung nicht beständig. Es tritt Abspaltung von Brom ein, und man erhält neben anderen Reaktionsprodukten auch Hexabrombenzol. Das damals beschriebene Pentabrombenzol ist demnach nicht rein, sondern durch Hexabrombenzol verunreinigt. Der Schmelzpunkt des reinen Pentabrombenzols liegt in Übereinstimmung mit den Angaben von Jacobsen[2]) bei 159—160°.

[1]) Monatsh. **36**, 269 (1915).
[2]) Ber. **33**, 702 (1900).

Über die Darstellung von Brommethyl;

von

Wilhelm Steinkopf und **Gustav Schwen.**

[Aus dem organ.-chem. Institut der Technischen Hochschule Dresden.]

(Eingegangen am 17. Juni 1921.)

Vor 16 Jahren haben Steinkopf und Frommel[1]) eine bequeme Methode zur Darstellung von Brommethyl aus Methylalkohol, Brom und Phosphor angegeben. Da wir zurzeit große Mengen Brommethyls zu Grignardierungen an Stelle des teuren Jodmethyls gebrauchen, hatten wir Gelegenheit, die Methode seiner Darstellung weiter auszubauen. Dabei zeigte es sich, daß beim Arbeiten nach der früher gegebenen Vorschrift — Zufügen des Broms zur Phosphor–Methylalkoholmischung bei Zimmertemperatur — die Reaktion häufig unter Feuererscheinung vor sich ging, die bei der Möglichkeit der Bildung von Methylalkohol–Luft–Knallgas in der Apparatur unter ungünstigen Umständen zu heftiger Explosion führte. Wir arbeiten daher jetzt so, daß wir vor Zugabe des Broms etwa $^1/_4$ Stunde lang den Methylalkohol zum Sieden erhitzen und ihn auch während der Zugabe des Broms in dauerndem, schwachem Sieden erhalten. Dann befindet sich über der Reaktionsmischung stets eine Atmosphäre von Methylalkoholdampf, die Explosionen völlig ausschließt. Die Reaktion selbst verläuft unter diesen Umständen gleichmäßiger als früher, so daß sich das Verfahren in einer ganzen Reihe von Versuchen bewährt hat. Gleichzeitig steigt dabei die Ausbeute von 106 g = 44,5% bis auf 180 g = 77% der Theorie, berechnet auf das verwendete Brom. Die angewandten Mengenverhältnisse und die Apparatur waren dieselben, wie früher beschrieben, nur fangen wir das Brommethyl jetzt zweckmäßiger in einem mit Eis–Kochsalz gekühlten Bombenrohr auf. Wurde nur die Hälfte an Methylalkohol

[1]) Steinkopf u. Frommel, Ber. 38, 1865 (1905).

(theoretisch immer noch ein erheblicher Überschuß) angewandt, so sank die Ausbeute beträchtlich.

Durch die Verbesserung der Ausbeute ist die Methode dem von Bygdén[1]) beschriebenen, an sich sehr einfachen Verfahren der Darstellung von Brommethyl aus Bromkalium, Methylalkohol und Schwefelsäure überlegen geworden, da sie jetzt gestattet, Brommethyl zu einem erheblich billigeren Preise herzustellen, während bisher das Umgekehrte der Fall war. Bygdén benötigt für die Darstellung von 100 g Brommethyl 225 g Methylalkohol, 150 g Bromkalium und 300 g konzentrierte Schwefelsäure. Wir brauchen für die gleiche Menge 110 g Methylalkohol, 110 g Brom und 22 g Phosphor. Unter Zugrundelegung der Preisverhältnisse des Jahres 1920/21 kosten dann 100 g Brommethyl, nach Bygdén hergestellt, 13,50 ℳ, während sie sich nach unserem Verfahren nur auf 9,60 ℳ stellen.

[1]) Bygdén, dies. Journ. [2] **83**, 421 (1911).

Register

für die zwei Bände des Jahrgangs

1920/21.

Journal für praktische Chemie. Neue Folge.

Band 101 und 102.

Autorenregister.

Balarew, D., Über die Zusammenstellung der Molekularvolumen der Oxyde im periodischen System **102**, 283.

Bamberger, E., Bemerkungen zur Umlagerung der Nitroparaffine **101**, 328. — Bemerkungen zur Umlagerung gewisser aromatischer Verbindungen **102**, 267.

Bauriedel, G., s. W. Dilthey.

Beiersdorf, F., s. W. Steinkopf.

Berndt, A., s. J. Tröger.

Bloss, Chr., s. W. Dilthey.

Bredt, J., u. A. Goeb, Über das p-Diketocamphan und die Konstitution des Schrötterschen Oxycamphers **101**, 273.

Burger, B., s. W. Dilthey.

Curtius, Th., u. F. W. Haas, Das Hydrazid und Azid der Benzylsulfonsäure **102**, 85.

Dilthey, W., Über arylierte Pyridine und ihre Beziehungen zu den entsprechenden Pyryliumverbindungen **102**, 209. — Über Pyryliumverbindungen **101**, 177.

Dilthey, W., u. Chr. Bloss, In m-Stellung substituierte Pyryliumsalze **101**, 207.

Eckert, A., Über Orthochloranthrachinon **102**, 361. — Notiz über Pentabrombenzol **102**, 362.

Eckert, A., u. Gertrud Endler, Einige Derivate des 2-Methylanthrachinons **102**, 332.

Eckert, A., u. F. Seidel, Über die Austauschfähigkeit von Halogen in halogensubstituierten Phtalsäuren **102**, 338.

Endler, Gertrud, s. A. Eckert.

Engel, E., s. H. Franzen.

Franzen, H., u. E. Engel, Über Umsetzungsbeeinflussungen durch Substituenten **102**, 156.

Franzen, H., u. F. Helwert, Über die Witt-Utermannsche Methode zur Trennung von o- und p-Nitroacetanilid **102**, 187.

Franzen, H., u. Irene Rosenberg, Über Umsetzungsbeeinflussungen durch Substituenten **101**, 333.

Franzen, H., u. G. Stäuble, Über Umsetzungsbeeinflussungen durch Substituenten. 4. Mitteilung: Über die bevorzugten Substitutionspunkte am 2-Aminonaphtalin **101**, 58.
Freund, M., Beitrag zur Kenntnis des Kodeins **101**, 1.

Geisselbrecht, G., s. W. Dilthey.
Goeb, A., s. J. Bredt.

Haas, F. W., s. Th. Curtius.
Haller, H., s. W. König.
Heiduschka, A., u. A. Steinruck, Beitrag zur Chemie des Fettes von Caballus equus **102**, 241.
Helwert, F., s. H. Franzen.
Herold, J., s. W. Steinkopf.
Herrdegen, L., s. E. Müller.
Hinsberg, O., Zweikerntheorie der Atome und periodisches System **101**, 97.
Hofmann-Meyer, Alice, s. H. Meyer.

v. Ibach, F., s. W. Dilthey.

Kiefer, F., s. W. Dilthey.
Kleber, C., u. W. Frhr. von Rechenberg, Eine neue Bestimmungsmethode von Cineol (Eucalyptol) in ätherischen Ölen **101**, 171.
Knoevenagel, E., u. G. Oelbermann, Untersuchungen in der Citralreihe **102**, 305.
König, W., u. H. Haller, Über einige neue Abkömmlinge der J-Säure **101**, 38.
König, W., u. O. Treichel, Zur Frage der Konstitution der Cyanine **102**, 63.

Lange, G., s. J. Tröger.
Lenze, F., B. Pleus u. J. Müller, Über Untersuchungen von Holzzellstoff **101**, 213.
Linke, B., Über die Einwirkung der drei isomeren Äthylaminobenzoesäuren auf Benzo- u. Toluchinon **101**, 265.

Mauthner, F., Synthese des Metadioxybenzaldehyds **101**, 93. — Die Synthese des Pikamars **102**, 96. — Über Allylderivate des Resorcins und Hydrochinons **102**, 41.
Meisenheimer, J., u. B. Wieger, Über N-Vinylbenzimidazol **102**, 45.
Melber, W. W., s. M. Freund.
Meyer, H., u. Alice Hofmann-Meyer, Über Pyrokondensationen in der Pyridinreihe **102**, 287.
Müller, E., u. L. Herrdegen, Einwirkung von wasserfreiem Hydrazin auf Nitrile **102**, 113.
Müller, J., s. F. Lenze.

Nolte, E., s. J. Tröger.

Oelbermann, G., s. E. Knoevenagel.

Pfau, A. St., Die quantitative Bestimmung des Citronellols mittels der Formylierungsmethode **102**, 276.
Pleus, B., s. F. Lenze.

v. Rechenberg, C., Normaldampfdrucke **101**, 112.
v. Rechenberg, W. Frhr., s. C. Kleber.
Remy, H., Über die Einwirkung von Salzsäure auf die Tetroxyde des Rutheniums u. des Osmiums **101**, 341.
Rosenberg, Irene, s. H. Franzen.

Salkowski, E., Über die Einwirkung von alkalisiertem Wasserstoffsuperoxyd auf Silberlösung und das Verhalten von Silber zu verdünnter Schwefelsäure **102**, 194.
Schlesinger, E., s. M. Freund.
Schwen, G., s. W. Steinkopf.
Seeger, A., s. W. Dilthey.
Seidel, F., s. A. Eckert.
Simon, O., s. W. Dilthey.
Smith, L., Über die Wirksamkeit einiger Fraktionieraufsätze bei Destillation im Vakuum. Einige Laboratoriumsaufzeichnungen **102**, 295.
Söderquist, R., Über optisch-aktive 1-Amino-1, 2-diphenyläthane **101**, 293.
Stäuble, G., s. H. Franzen.

Steinkopf, W., u. F. Beiersdorf, Über die katalytische Hydrierung linksdrehender Javaölfraktionen **101**, 75.
Steinkopf, W., u. J. Herold, Über die Darstellung von Thionylfluorid und über Versuche zur Darstellung von Carbonylfluorid **101**, 79.
Steinkopf, W., u. G. Schwen, Über die Darstellung von Brommethyl **102**, 363.
Steinkopf, W., u. H. Winternitz, Über Beziehungen zwischen dem Asphalt- und Koksgehalt der Erdöle **101**, 82.
Steinruck, A., s. A. Heiduschka.
Stern, A., Über vegetabilische Holzleime **101**, 308.

Taucher, R., s. W. Dilthey.
Treichel, O., s. W. König.
Tröger, J., u. A. Berndt, Über die Einwirkung von Diazoniumsalzen auf Benzol- und p-Toluolsulfonderivate der Essigsäure, des Essigsäureäthylesters, des Acetonitrils und des Acetamids **102**, 1.
Tröger, J., u. G. Lange, Über o-, m- und p-Toluolazo-α-naphtylhydrazinsulfosäure **101**, 123.
Tröger, J., u. E. Nolte, Experimentaluntersuchung über einen erwaigen Einfluß elektronegativer Gruppen auf die Beweglichkeit der Methylen-Wasserstoffatome in arylsulfonierten Methylenderivaten **101**, 136.
Tröger, J., u. R. Wunderlich, Über die Einwirkung von Diazoniumsalzen auf arylsulfonierte Acetonitrile u. Propionitrile **101**, 157.

Wieger, B., s. J. Meisenheimer.
Winkler, J., s. W. Dilthey.
Winternitz, H., s. W. Steinkopf.
Wunderlich, R., s. J. Tröger.

Sachregister.

Abkömmlinge, einige neue, der J-Säure (W. König u. H. Haller) **101**, 38.
Acetamid, Benzol- und p-Toluolsulfonderivate dess. (J. Tröger u. A. Berndt) **102**, 1.
Acetanilide, Nitrierung von substituierten (H. Franzen u. E. Engel) **102**, 156.
Acetonitril (E. Müller u. L. Herrdegen) **102**, 130.
— Benzol- und p-Toluolsulfonderivate dess. (J. Tröger u. A. Berndt) **102**, 1.
Acetonitrile, arylsulfonierte, Einw. von Diazoniumsalzen auf dies. (J. Tröger u. R. Wunderlich) **101**, 157.
Acetophenon (W. Dilthey) **101**, 189.
— Eisensalz aus dems. (W. Dilthey) **101**, 192.
Acetotoluon, Eisensalz aus dems. (W. Dilthey) **101**, 192.
4-Acetoxy-3,5-dimethoxyallylbenzol (F. Mauthner) **102**, 37.
Acetyldiphenyl (W. Dilthey) **101**, 194.
Acetyloxycampher (J. Bredt u. A. Goeb) **101**, 285.
Äthylaminobenzoesäuren, Einwirkung dess. auf Benzo- u. Toluchinon (B. Linke) **101**, 265.
Alkalisalze, tieffarbige, der Xanthanfarbstoffe (W. Dilthey) **101**, 181.
— farbige, ungesättigter 1,5-Ketoenole (W. Dilthey) **101**, 181.
Allyläthermonomethylhydrochinon (F. Mauthner) **102**, 43.
Allyläthermonomethylresorcin (F. Mauthner) **102**, 42.
Allylderivate des Resorcins und Hydrochinons (F. Mauthner) **102**, 41.
m-Aminobenzolsulfonphenylmethan (J. Tröger u. E. Nolte) **101**, 154.
1-Amino-1,2-diphenyläthane (H. Söderquist) **101**, 293.
2-Aminonaphtalin, bevorzugte Substitutionspunkte an dems. (H. Franzen u. G. Stäuble) **101**, 58.
Aminoxyd des Chlorodihydrokodids (M. Freund) **101**, 5.
Anhydrobasen, farbige, Nomenklaturvorschlag für dies. (W. Dilthey) **101**, 187.
Anilid der 2-Benzoylamino-5-naphtalin-7-sulfonsäure (W. König u. H. Haller) **101**, 55.
— der Dibenzoyl-2-amido-5-oxynaphtalin-7-sulfonsäure (W. König u. H. Haller) **101**, 55.
Anilidosäure (A. Eckert u. F. Seidel) **102**, 357.
Anilin (Th. Curtius u. F. W. Haas) **102**, 105.
Anisalacetyldiphenyl (W. Dilthey) **101**, 196.
Anisal-m-nitrobenzolsulfonacetonitril (J. Tröger u. E. Nolte) **101**, 157.
Anisyliden-m-toluolazo-α-naphtylhydrazon (J. Tröger u. G. Lange) **101**, 135.
— -o-toluolazo-α-naphtylhydrazon (J. Tröger u. G. Lange **101**, 132.
— -p-toluolazo-α-naphtylhydrazon (J. Tröger u. G. Lange) **101**, 128.
Asphaltgehalt der Erdöle (W. Steinkopf u. H. Winternitz) **101**, 82.
Atome, Zweikerntheorie ders. (O. Hinsberg) **101**, 97.
Azid der Benzylsulfonsäure (Th. Curtius u. F. W. Haas) **102**, 85.
2-Azido-5-oxynaphtalin-7-sulfonsäure (W. König u. H. Haller) **101**, 49.

Benzalacetophenon (W. Dilthey) **101**, 190.
— Eisensalz aus dems. (W. Dilthey) **101**, 192.
Benzalacetotoluon, Eisensalz aus dems. (W. Dilthey) **101**, 192.
Benzalacetyldiphenyl (W. Dilthey) **101**, 196.

Benzalbenzylsulfonhydrazid (Th. Curtius u. W. Haas) **102**, 97.
Benzal-p-bromacetophenon (W. Dilthey) **101**, 202.
Benzal-p-chloracetophenon (W. Dilthey) **101**, 199.
— Oxydative Spaltung dess. (W. Dilthey) **101**, 200.
Benzimidazol (J. Meisenheimer u. B. Wieger) **102**, 50.
Benzimidazolpikrat (J. Meisenheimer u. B. Wieger) **102**, 50.
Benzimidazolyl-N-äthanol (J. Meisenheimer u. B. Wieger) **102**, 53.
Benzimidazolyl-N-äthyljodid (J. Meisenheimer u. B. Wieger) **102**, 61.
Benzimidazolyl-N-äthyljodidjodhydrat (J. Meisenheimer u. B. Wieger) **102**, 56.
Benzochinondianilidocarbonsäuren (B. Linke) **101**, 267.
Benzolsulfonderivate d Essigsäure, des Essigsäureäthylesters, des Acetonitrils und des Acetamids (J. Tröger u. A. Berndt) **102**, 1.
Benzolsulfon-p-äthoxybenzolazoacetamid (J. Tröger u. A. Berndt) **102**, 26.
Benzolsulfon-p-äthoxybenzolazoacetonitril (J. Tröger u. A. Berndt) **102**, 12.
Benzolsulfon-p-äthoxybenzolazoessigsäureäthylester (J. Tröger u. A. Berndt) **102**, 20.
Benzolsulfon-m-aminophenylmethan (J. Tröger u. E. Nolte) **101**, 140.
Benzolsulfon-o-aminophenylmethan (J. Tröger u. E. Nolte) **101**, 139.
Benzolsulfon-p-aminophenylmethan (J. Tröger u. E. Nolte) **101**, 140.
Benzolsulfon-p-anisolazopropionitril (J. Tröger u. R. Wunderlich) **101**, 168.
Benzolsulfonbenzolazoacetamid (J. Tröger u. A. Berndt) **102**, 24.
Benzolsulfonbenzolazoacetonitril (J. Tröger u. A. Berndt) **102**, 5.
Benzolsulfonbenzolazoessigsäureäthylester (J. Tröger u. A. Berndt) **102**, 18.
Benzolsulfonbenzolazopropionitril (J. Tröger u. R. Wunderlich) **101**, 167.
Benzolsulfon-6-methoxybenzolazoacetamid (J. Tröger u. A. Berndt) **102**, 26.
Benzolsulfon-p-methoxybenzolazoacetamid (J. Tröger u. A. Berndt) **102**, 26.
Benzolsulfon-o-methoxybenzolazoessigsäureäthylester (J. Tröger u. A. Berndt) **102**, 20.
Benzolsulfon-p-methoxybenzolazoessigsäureäthylester (J. Tröger u. A. Berndt) **102**, 19.
Benzolsulfon-o-methoxybenzolazoacetonitril (J. Tröger u. A. Berndt) **102**, 10.
Benzolsulfon-p-methoxybenzolazoacetonitril (J. Tröger u. A. Berndt) **102**, 11.
Benzolsulfonnitromethan (J. Tröger u. E. Nolte) **101**, 142.
Benzolsulfon-m-nitrophenylmethan (J. Tröger u. E. Nolte) **101**, 138.
Benzolsulfon-o-nitrophenylmethan (J. Tröger u. E. Nolte) **101**, 139.
Benzolsulfon-p-nitrophenylmethan (J. Tröger u. E. Nolte) **101**, 139.
Benzolsulfon-m-oxyphenylmethan (J. Tröger u. E. Nolte) **101**, 141.
Benzolsulfon-p-phenetolazopropionitril (J. Tröger u. R. Wunderlich) **101**, 168.
Benzolsulfon-m-toluolazoacetamid (J. Tröger u. A. Berndt) **102**, 24.
Benzolsulfon-o-toluolazoacetamid (J. Tröger u. A. Berndt) **102**, 25.
Benzolsulfon-p-toluolazoacetamid (J. Tröger u. A. Berndt) **102**, 25.
Benzolsulfon-m-toluolazoacetonitril (J. Tröger u. A. Berndt) **102**, 7.
Benzolsulfon-o-toluolazoacetonitril (J. Tröger u. A. Berndt) **102**, 8.
Benzolsulfon-p-toluolazoacetonitril (J. Tröger u. A. Berndt) **102**, 9.
Benzolsulfon-m-toluolazoessigsäureäthylester (J. Tröger u. A. Berndt) **102**, 19.
Benzolsulfon-o-toluolazoessigsäureäthylester (J. Tröger u. A. Berndt) **102**, 19.
Benzolsulfon-p-toluolazoessigsäureäthylester (J. Tröger u. A. Berndt) **102**, 19.
Benzolsulfon-p-toluolazopropionitril (J. Tröger u. R. Wunderlich) **101**, 167.

Benzolsulfon-as,m-xylolazoacetamid (J. Tröger u. A. Berndt) **102**, 27.
Benzolsulfon - as, m - xylolazoacetonitril (J. Tröger u. A. Berndt) **102**, 11.
Benzolsulfon - as, m - xylolazoessigsäureäthylester (J. Tröger u. A. Berndt) **102**, 20.
Benzonitril (E. Müller u. L. Herrdegen) **102**, 136.
2-Benzoylamino - 5 - naphtalin - 7 - sulfonsäure, Anilid ders. (W. König u. H. Haller) **101**, 55.
2 - Benzoylamino - 5 - oxy - 7 - naphtylphenylsulfon (W. König u. H. Haller) **101**, 56.
Benzylcyanid (E. Müller u. L. Herrdegen) **102**, 139.
Benzylsulfonamid (Th. Curtius u. F. W. Haas) **102**, 101.
Benzylsulfonaminodimethylanilin (Th. Curtius u. F. W. Haas) **102**, 112.
Benzylsulfonanilid (Th. Curtius u. F. W. Haas) **102**, 106, 107.
Benzylsulfonazid (Th. Curtius u. F. W. Haas) **102**, 98.
Benzylsulfonhydrazid (Th. Curtius u. F. W. Haas) **102**, 95.
Benzylsulfon-α-naphtalid (Th. Curtius u. F. W. Haas) **102**, 102.
Benzylsulfon-β-naphtalid (Th. Curtius u. F. W. Haas) **102**, 104.
Benzylsulfonsäure, Hydrazid und Azid ders. (Th. Curtius u. F. W. Haas) **102**, 85.
Benzylsulfon-p xylidit (Th. Curtius u. F. W. Haas) **102**, 100.
2-Biphenyl-4,6-diphenylpyridin (W. Dilthey) **102**, 224.
2-Biphenyl-4,6-diphenylpyrylium, Salze ders. (W. Dilthey) **101**, 198.
2-Biphenyl-4,6-diphenylpyryliumchlorid-Eisensalz (W. Dilthey) **101**, 197.
Bornylacetat (J. Bredt u. A. Goeb) **101**, 283.
p-Bromacetophenon (W. Dilthey) **101**, 202.
6-Brom-2-acetylaminonaphtalin (H. Franzen u. G. Stäuble) **101**, 70.
1-Brom 2-aminonaphtalin, Einw. v. alkohol. Kalilauge auf dass. (H. Franzen u. G. Stäuble) **101**, 66.
— Reduktion dess. mit Zinnchlorür und Salzsäure (H. Franzen u. G. Stäuble) **101**, 65.
6-Brom-2-aminonaphtalin (H. Franzen u. G. Stäuble) **101**, 69.
— Einw. von Jodwasserstoffsäure auf dass. (H. Franzen u. G. Stäuble) **101**, 71.
— Einw. von Zinn und Salzsäure auf dass. (H. Franzen u. G. Stäuble) **101**, 70.
6 - Brom - 2 - aminonaphtalinchlorhydrat (H. Franzen u. G. Stäuble) **101**, 66, 67, 68, 69.
1-Brom-2-aminonaphtol, Einw. von Zinn und Salzsäure auf dass. (H. Franzen u. G. Stäuble) **101**, 64.
p - Brombenzolsulfon - m - aminophenylmethan (J. Tröger u. E. Nolte) **101**, 147.
p-Brombenzolsulfon-o-aminophenylmethan (J. Tröger u. E. Nolte) **101**, 147.
p-Brombenzolsulfon-p-aminophenylmethan (J. Tröger u. G. Stäuble) **101**, 147.
p-Brombenzolsulfon - p - anisolpropionitril (J. Tröger u. R. Wunderlich) **101**, 170.
p-Brombenzolsulfonbenzolazoacetonitril (J. Tröger u. R. Wunderlich) **101**, 166.
p-Brombenzolsulfonnitromethan (J. Tröger u. E. Nolte) **101**, 147.
p-Brombenzolsulfon-m-nitrophenylmethan (J. Tröger u. E. Nolte) **101**, 146.
p-Brombenzolsulfon - p - nitrophenylmethan (J. Tröger u. E. Nolte) **101**, 146.
p-Brombenzolsulfon - p - phenetolazoacetonitril (J. Tröger u. R. Wunderlich) **101**, 166.
p-Brombenzolsulfon-p-toluolazopropionitril (J. Tröger u. R. Wunderlich) **101**, 169.
6 - Brom - 2 - benzoylaminonaphtalin (H. Franzen u. G. Stäuble) **101**, 70.
Bromcyan, Einw. auf Tetrahydrodesoxykodein (M. Freund) **101**, 31.
Brommethyl, Darstellung dess. (W. Steinkopf u. G. Schwen) **102**, 363.
1-Bromnaphtalin, Einw. von Zinn u. Salzsäure auf dass. (H. Franzen u. G. Stäuble) **101**, 64.

p-Bromphenylsulfon-o-nitrophenylmethan (J. Tröger u. E. Nolte) **101**, 146.
Bromtetrahydrodesoxykodein (M. Freund) **101**, 35.
Bromxanthoncarbonsäure (A. Eckert u. F. Seidel) **102**, 357.
n-Butyronitril (E. Müller u. L. Herrdegen) **102**, 135.

Caballus equus, Chemie des Fettes (A. Heiduschka u. A. Steinruck) **102**, 241.
Campherylglykol (J. Bredt u. A. Goeb) **101**, 290.
Carbonylfluorid, Darst. dess. (W. Steinkopf u. J. Herold) **101**, 79.
Chinacridon (A. Eckert u. F. Seidel) **102**, 355.
p-Chlorbenzolsulfonbenzolazopropionitril (J. Tröger u. R. Wunderlich) **101**, 169.
p-Chlorbenzolsulfon-β-naphtalinazopropionitril (J. Tröger u. R. Wunderlich) **101**, 169.
p-Chlorbenzolsulfon-m-nitrophenylmethan (J. Tröger u. E. Nolte) **101**, 146.
p-Chlorbenzolsulfon-o-nitrophenylmethan (J. Tröger u. E. Nolte) **101**, 146.
p-Chlorbenzolsulfon-p-nitrophenylmethan (J. Tröger u. E. Nolte) **101**, 145.
Chlorodihydrokodidaminoxyd (M. Freund) **101**, 17.
Chlorodihydrokodid (M. Freund) **101**, 5, 16.
— Behandlung mit Salpetersäure (M. Freund) **101**, 18.
— Reduktion dess. zum Dihydrodesoxykodein (M. Freund) **101**, 22.
Chlorodihydrokodidjodmethylat (M. Freund) **101**, 19.
α-Chlorokodid, Reduktion dess. mit kolloidalem Palladium u. Wasserstoff zum α-Dihydrodesoxykodein (M. Freund) **101**, 21.
2-Chlor-5-oxynaphtalin-7-sulfonsäure (W. König u. H. Haller) **101**, 49.
α-(p-Chlorphenyl)-γ, δ, ε-triphenyl-α, ε-diketopentan (W. Dilthey) **101**, 201.
Cineol, neue Bestimmungsmethode dess. in ätherischen Ölen (C. Kleber u. W. Frhr. v. Rechenberg) **101**, 171.
Cinnamalacetyldiphenyl (W. Dilthey) **101**, 197.
Cinnamyliden-o-toluolazo-α-naphtylhydrazon (J. Tröger u. G. Lange) **101**, 132.
Cinnamyliden-p-toluolazo-α-naphtylhydrazon (J. Tröger u. G. Lange) **101**, 127.
Citralreihe, optische Konstitutionsbestimmung von Verbindungen ders. (E. Knoevenagel u. G. Oelbermann) **102**, 305.
Citronellol, quantitative Bestimmung (A. St. Pfau) **102**, 276.
α-Citrylidenacetessigester (E. Knoevenagel u. G. Oelbermann) **102**, 317.
β-Citrylidenacetessigester (E. Knoevenagel u. G. Oelbermann) **102**, 318.
Cyanine, Konstitution ders. (W. König u. O. Treichel) **102**, 63.

Des-N-methylchlorodihydrokodid (M. Freund) **101**, 6, 19.
Des-N-methylchlorodihydrokodidjodmethylat (M. Freund) **101**, 20.
Des-N-methyldihydrokodein (M. Freund) **101**, 4, 14.
Des-N-methyldihydrokodeinjodmethylat (M. Freund) **101**, 14.
Des-N-methylmethoxytetrahydrodesoxykodein (M. Freund) **101**, 32.
Des-N-methylmethoxytetrahydrodesoxykodeinjodhydrat (M. Freund) **101**, 32.
Des-N-methylmethoxytetrahydrodesoxykodeinjodmethylat (M. Freund) **101**, 34.
Destillation im Vakuum (L. Smith) **102**, 295.
2,6-Di-(p-acetoxyphenyl)-4-phenylpyridin (W. Dilthey) **102**, 237.
Diacetyldiphenyl (W. Dilthey) **101**, 195.
2,5-Di-(N-äthyl-m-aminobenzoesäure)-1,4-benzochinon (B. Linke) **101**, 268.
2,5-Di-(N-äthyl-o-aminobenzoesäure)-1,4-benzochinon (B. Linke) **101**, 267.

2,5-Di-(N-äthyl-p-aminobenzosäure)-1.4-benzochinon (B. Linke) **101**, 268.
Diäthylaminotriazol (E. Müller u. L. Herrdegen) **102**, 133.
Diäthyltetrazin (E. Müller u. L. Herrdegen) **102**, 133.
p,p-Diaminotriphenylmethan (Th. Curtius u. F. W. Haas) **102**, 108.
Diammonium, benzylsulfonsaures (Th. Curtius u. F. W. Haas) **102**, 97.
4,6-Dianilidophtalsäure (A. Eckert u. F. Seidel) **102**, 353.
2,4-Di-(p-anisyl)-6-phenylpyridin (W. Dilthey) **102**, 231.
Diazoniumsalze, Einw. auf Benzol- und p-Toluolsulfonderivate der Essigsäure, des Essigsäureäthylesters, des Acetonitrils und des Acetanilids (J. Tröger u. A. Berndt) **102**, 1.
— Einw. ders. auf arylsulfonierte Acetonitrile und Propionitrile (J. Tröger u. R. Wunderlich) **101**, 157.
— Einw. ders. auf Benzol- und p-Toluolsulfonessigsäure (J. Tröger u. A. Berndt) **102**, 31.
Dibenzaldimethinhydrazodihydrazon (E. Müller u. L. Herrdegen) **102**, 152.
Dibenzoyl-2-amido-5-oxynaphtalin-7-sulfonsäure, Anilid ders. (W. König u. H. Haller) **101**, 55.
Dibenzoyl-2-amino-5-oxynaphtalin-7-sulfonsäurechlorid (W. König u. H. Haller) **101**, 54.
Dibenzoyltetrahydrochinoxalin (J. Meisenheimer u. B. Wieger) **102**, 49.
Dibenzyl-N-aminotriazol (E. Müller u. L. Herrdegen) **102**, 139.
3,6-Dibrom-2-acetylammonnaphtalin (H. Franzen u. G. Stäuble) **101**, 73.
1,6-Dibrom-2-aminonaphtalin, Einwirkung von Kupferchlorür und Salzsäure auf dass. (H. Franzen u. G. Stäuble) **101**, 69.
— Einw. von Zinn und Salzsäure auf dass. (H. Franzen u. G. Stäuble) **101**, 66.
— Einw. von Zinnchlorür u. Salzsäure auf dass. (H. Franzen u. G. Stäuble) **101**, 67.
3,6-Dibrom-2-aminonaphtalin (H. Franzen u. G. Stäuble) **101**, 72.
— Einw. von Zinn und Salzsäure auf dass. (H. Franzen u. G. Stäuble) **101**, 74.
— Entamidierung dess. (H. Franzen u. G. Stäuble) **101**, 74.
1,6-Dibrom-2-aminonaphtol, Einw. von Jodwasserstoffsäure auf dass. (H. Franzen u. G. Stäuble) **101**, 68.
3,6-Dibrom-2-benzoylaminonaphtalin (H. Franzen u. G. Stäuble) **101**, 73.
4,6-Dibromisophtalsäure (A. Eckert u. F. Seidel) **102**, 341.
2,7-Dibromnaphtalin (H. Franzen u. G. Stäuble) **101**, 74.
2,5-Dibromterephtalsäure (A. Eckert u. F. Seidel) **102**, 358.
Dicarbomethoxymetadioxybenzaldehyd (F. Mauthner) **101**, 93.
5,8-Dichloranthrachinon-2-carbonsäure (A. Eckert u. G. Endler) **102**, 335.
5,8-Dichlor-2-methylanthrachinon (A. Eckert u. G. Endler) **102**, 334.
α,ε-Di-(chlorphenyl)-γ-phenyl-α-oxy-ε-keto-α,γ-pentadien (W. Dilthey) **101**, 201.
2,6-Di-(p-chlorphenyl)-4-phenylpyridin (W. Dilthey) **102**, 222.
2,6-Di-(p-chlorphenyl)-4-phenylpyryliumchlorid-Eisensalz (W. Dilthey) **101**, 200.
3,6-Dichlor-o-phtalsäure (A. Eckert u. F. Seidel) **102**, 339.
Dihydro-des-N-methylchlorodihydrokodid (M. Freund) **101**, 20.
Dihydro-des-N-methylchlorodihydrokodidjodmethylat (M. Freund) **101**, 4, 21.
Dihydro-des-N-methyldihydrokodein (M. Freund) **101**, 4.
Dihydro des-N-methyldihydrokodeinjodmethylat (M. Freund) **101**, 15.
Dihydrodesoxybase, amorphe, elektrische Redukt. ders. (M. Freund) **101**, 36.
Dihydrodesoxykodein, durch Reduktion von Chlorodihydrokodid (M. Freund) **101**, 22.
— durch Reduktion von α-Chlorokodid mit kolloidalem Palladium

und Wasserstoff (M. Freund) **101**, 21.
Dihydrodesoxykodein, Herstellung aus α-Chlorokodid (M. Freund) **101**, 23. — β-Chlorokodid (M. Freund) **101**, 24. — aus Desoxykodein (M. Freund) **101**, 25. — Reduktion dess. mit Wasserstoff (M. Freund) **101**, 36.
Dihydro-des-oxykodeinjodhydrat (M. Freund) **101**, 23.
Dihydrokodein (M. Freund) **101**, 12.
Dihydrokodeinjodmethylat (M. Freund) **101**, 14.
Dihydrotetrazin, Darstellung (E. Müller u. L. Herrdegen) **102**, 153.
p-Diketocamphan (J. Bredt u. A. Goeb) **101**, 273.
Dimethinhydrazodihydrazon (E. Müller u. L. Herrdegen) **102**, 151.
2,4-Dimethoxyallylbenzol (F. Mauthner) **102**, 43.
3,6-Dimethoxyallylbenzol (F. Mauthner) **102**, 44.
2,6-Di-(p-methoxyphenyl)-4-phenylpyridin (W. Dilthey) **102**, 234.
Dimethylanilin (Th. Curtius u. F. W. Haas) **102**, 111.
Dimethyldihydrotetrazin (E. Müller u. L. Herrdegen) **102**, 130.
Dimethyltetrazin (E. Müller u. L. Herrdegen) **102**, 131.
Di-β-naphtyldihydrotetrazin (E. Müller u. L. Herrdegen) **102**, 146.
Di-β-naphtylfurodiazol (E. Müller u. L. Herrdegen) **102**, 147.
Di-β-naphtyltetrazin (E. Müller u. L. Herrdegen) **102**, 146.
Dinatriumsalz der Dibenzoylverbindung der 5,5′-Dioxy-2,2′-1,1′-dinaphtocarbazol-7,7′-disulfonsäure (W. König u. H. Haller) **101**, 62.
p-Dioxycamphan (J. Bredt u. A. Goeb) **101**, 290.
5,5′-Dioxy-2,2′-1,1′-dinaphtocarbazol-7,7′-disulfonsäure, Dinatriumsalz d. Dibenzoylverbindung ders. (W. König u. H. Haller) **101**, 52.
2,4-Di-(p-oxyphenyl)-6-phenylpyridin (W. Dilthey) **102**, 232, 233.
2,6-Di-(p-oxyphenyl)-4-phenyl-1-methylpyridiniumjodid (W. Dilthey) **102**, 236.
2,6-Di-(p-oxyphenyl)-4-phenylpyridin (W. Dilthey) **102**, 235, 237.
Diphenyl, Acetylierung dess. (W. Dilthey) **101**, 194.
Diphenyldihydrotetrazin (E. Müller u. L. Herrdegen) **102**, 136.
Diphenyltetrazin (E. Müller u. L. Herrdegen) **102**, 137.
α,γ-Diphenyl-ε-(m-methoxyphenyl)-α-oxy-ε-keto-α,γ-pentadien (W. Dilthey u. Chr. Bloss) **101**, 210.
α,γ-Diphenyl-ε-(m-oxyphenyl)-α-oxy-ε-keto-α,γ-pentadien (W. Dilthey u. Chr. Bloss) **101**, 211. — Spaltung dess. (W. Dilthey u. Chr. Bloss) **101**, 212.
α,γ-Diphenyl-ε-(p-tolyl)-α-oxy-ε-keto-α,γ-pentadien (W. Dilthey) **101**, 192.
2,4-Diphenyl-6-p-tolylpyridin (W. Dilthey) **102**, 224.
2,4-Diphenyl-6-(m-oxyphenyl)pyryliumchlorid (W. Dilthey u. Chr. Bloss) **101**, 210. — Eisensalz (W. Dilthey u. Chr. Bloss) **101**, 209.
4,6-Diphenoxyisophtalsäure (A. Eckert u. F. Seidel) **102**, 349.
2,6-Diphenyl-4-(p-acetoxyphenyl-pyridin (W. Dilthey) **102**, 227.
2,6-Diphenyl-4-anisylpyridin (W. Dilthey) **102**, 226.
Di-m-tolyl-N-aminotriazol (E. Müller u. L. Herrdegen) **102**, 143.
Di-m-tolyldihydrotetrazin (E. Müller u. L. Herrdegen) **102**, 141.
Di-p-tolyldihydrotetrazin (E. Müller u. L. Herrdegen) **102**, 140.
α,ε-Di-p-tolyl-γ-phenyl-α,ε-diketopropan (W. Dilthey) **101**, 189.
α,ε-Di-p-tolyl-γ-phenyl-α-oxy-ε-keto-α,γ-pentadien (W. Dilthey) **101**, 190.
2,6-Di-p-tolyl-4-phenylpyridin (W. Dilthey) **102**, 223.
2,6-Di-p-tolyl-4-phenylpyryliumchlorid (W. Dilthey) **101**, 190.
Di-m-tolyltetrazin (E. Müller u. L. Herrdegen) **102**, 144.
Di-p-tolyltetrazin (E. Müller u. L. Herrdegen) **102**, 141.

Erdöle, Asphalt- und Koksgehalt ders. (W. Steinkopf u. H. Winternitz) **101**, 82.

Essigsäure, Benzol- und p-Toluolsulfonderivate ders. (J. Tröger u. A. Berndt) **102**, 1.
Essigsäureäthylester, Benzol- und p-Toluolsulfonderivate dess. (J. Tröger u. A. Berndt) **102**, 1.
Eucalyptol, neue Bestimmungsmethode dess. in ätherischen Ölen (C. Kleber u. Frhr. v. Rechenberg) **101**, 171.

Fraktionieraufsätze bei Destillation im Vakuum (L. Smith) **102**, 295.

Holzleime, vegetabilische (E. Stern) **101**, 308.
Holzzellstoff, Untersuchungen dess. (F. Lenze, B. Pleus u. J. Müller) **101**, 213.
Hydrazid der Benzylsulfonsäure (Th. Curtius u. F. W. Haas) **102**, 85.
Hydrazin (E. Müller u. L. Herrdegen) **102**, 130.
— wasserfreies, Einw. auf Nitrile (E. Müller u. L. Herrdegen) **102**, 113.
2-Hydrazino-5-oxynaphtalin-7-sulfonsäure (W. König u. H. Haller) **101**, 50.
Hydrierung, katalytische, linksdrehender Javaölfraktionen (W. Steinkopf u. F. Beiersdorf) **101**, 75.
Hydrochinon, Allylderivate dess. (F. Mauthner) **102**, 41.

β-Isatin-5 oxy-2-naphtylhydrazon, 7-Sulfonsäure dess. (W. König u. H. Haller) **101**, 51.
β-Isocitrylidenacetessigester (E. Knoevenagel u. G. Oelbermann) **102**, 323.
α-Isojonon (E. Knoevenagel u. G. Oelbermann) **102**, 319.
β-Isojonon (E. Knoevenagel u. G. Oelbermann) **102**, 323.
Isopseudojonon (E. Knoevenagel u. G. Oelbermann) **102**, 313.
Isovaleronitril (E. Müller u. L. Herrdegen) **102**, 136.

Javaölfraktionen, katalytische Hydrierung linksdrehender (W. Steinkopf u. J. Beiersdorf) **101**, 75.
p-Jodbenzolsulfon-m-nitrophenylmethan (J. Tröger u. E. Nolte) **101**, 150.
p-Jodbenzolsulfon-o-nitrophenylmethan (J. Tröger u. E. Nolte) **101**, 150.
p-Jodbenzolsulfon-p-nitrophenylmethan (J. Tröger u. E. Nolte) **101**, 150.
2-Jod-5-oxynaphtalin-7-sulfonsäure (W. König u. H. Haller) **101**, 48.
J-Säure, einige neue Abkömmlinge (W. König u. H. Haller) **101**, 38.
Jodwasserstoffsäure, Einw. auf 6-Brom-2-aminonaphtalin (H. Franzen u. G. Stäuble) **101**, 71.
— Einw. auf 1,6-Dibrom-2-aminonaphtalin (H. Franzen u. G. Stäuble) **101**, 68.

Kalilauge, alkoholische, Einwirkung auf 1-Brom-2-aminonaphtalin (H. Franzen u. G. Stäuble) **101**, 66.
Kodein, Beitrag zur Kenntnis dess. (M. Freund) **101**, 1.
Koksgehalt der Erdöle (W. Steinkopf u. H. Winternitz) **101**, 82.
Kupferchlorür, Einw. auf 1,6-Dibrom-2-aminonaphtol (H. Franzen u. G. Stäuble) **101**, 69.

Laboratoriumsaufzeichnungen, einige (L. Smith) **102**, 295.
Leukomalachitgrün (Th. Curtius u. F. W. Haas) **102**, 111.

Metadioxybenzaldehyd, Synthese dess. (F. Mauthner) **101**, 93.
Metadioxybenzaldehyd-p-nitrophenylhydrazon (F. Mauthner) **101**, 95.
Metadioxybenzaldehydsemicarbazon (F. Mauthner) **101**, 95.
1-Methoxyanthrachinon-2-carbonsäure (A. Eckert u. G. Endler) **102**, 338.
1-Methoxy-2-methylanthrachinon (A. Eckert u. G. Endler) **102**, 332.
2-(p-Methoxyphenyl)-4,6-diphenylpyridin (W. Dilthey) **102**, 228.
Methoxytetrahydro-des-oxykodeinjodmethylat (M. Freund) **101**, 11, 32.

2-Methylanthrachinon (A. Eckert u. E. Endler) **102**, 332.
Methylen-Wasserstoffatome, Beweglichkeit in arylsulfonierten Methylenderivaten (J. Tröger u. E. Nolte) **101**, 136.
Molekularvolumen der Oxyde im periodischen System (D. Balarew) **102**, 283.
2-Mono-(N-äthyl-m-aminobenzoesäure)-1,4-benzochinon (B. Linke) **101**, 270.
2-Mono-(N-äthyl-o-aminobenzoesäure)-1,4-benzochinon (B. Linke) **101**, 270.
2-Mono-(N-äthyl-p-aminobenzoesäure)-1,4-benzochinon (B. Linke) **101**, 270.
2-Mono-(N-äthyl-m-aminobenzoesäure)-1,4-toluchinon-5 (B. Linke) **101**, 271.
2-Mono-(N-äthyl-o-aminobenzoesäure)-1,4-toluchinon-5 (B. Linke) **101**, 271.
2-Mono-(N-äthyl-p-aminobenzoesäure)-1,4-toluchinon-5 (B. Linke) **101**, 271.

N-Aminotriazol (E. Müller u. L. Herrdegen) **102**, 153.
Naphtalin (Th. Curtius u. F. W. Haas) **102**, 101.
α-Naphtalinsulfonbenzolazoacetonitril (J. Tröger u. R. Wunderlich) **101**, 160.
β-Naphtalinsulfonbenzolazoacetonitril (J. Tröger u. R. Wunderlich) **101**, 163.
— Methylierungsversuche dess. (J. Tröger u. R. Wunderlich) **101**, 164.
β-Naphtalinsulfonbenzolazopropionitril (J. Tröger u. R. Wunderlich) **101**, 169.
β-Naphtalinsulfon-p-phenetolazoacetonitril (J. Tröger u. R. Wunderlich) **101**, 165.
β-Naphtalinsulfonpropionitril (J. Tröger u. R. Wunderlich) **101**, 168.
α-Naphtalinsulfon-o-toluolazoacetonitril (J. Tröger u. R. Wunderlich) **101**, 162.
α-Naphtalinsulfon-p-toluolazoacetonitril (J. Tröger u. R. Wunderlich) **101**, 162.
β-Naphtalinsulfon-m-toluolazoacetonitril (J. Tröger u. R. Wunderlich) **101**, 165.
β-Naphtalinsulfon-p-toluolazoacetonitril (J. Tröger u. R. Wunderlich) **101**, 164.
β-Naphtalinsulfon-p-toluolazopropionitril (J. Tröger u. R. Wunderlich) **101**, 169.
β-Naphtonitril (E. Müller u. L. Herrdegen) **102**, 146.
2-(β Naphtyl)-4,6-diphenylpyridin (W. Dilthey) **102**, 223.
2-(α-Naphtyl)-4,6-diphenylpyryliumchlorid-Eisensalz (W. Dilthey) **101**, 204.
2-(β-Naphtyl)-4,6-diphenylpyryliumchlorid-Eisensalz (W. Dilthey) **101**, 204.
Naphtylpyryliumsalze (W. Dilthey) **101**, 204.
Natrium, dibenzoyl-2-amino-5-oxynaphtalin-7-sulfonsaures (W. König u. H. Haller) **101**, 53.
Nitrierung von substituierten Acetaniliden (H. Franzen u. E. Engel) **102**, 156.
Nitroacetanilid, Trennung von o- und p- (H. Franzen u. F. Helwert) **102**, 187.
m-Nitrobenzolsulfonbenzolazoacetonitril (J. Tröger u. E. Nolte) **101**, 157.
m-Nitrobenzolsulfon-m-nitrophenylmethan (J. Tröger u. E. Nolte) **101**, 155.
m-Nitrobenzolsulfon-o-nitrophenylmethan (J. Tröger u. E. Nolte) **101**, 155.
m-Nitrobenzolsulfon-p-nitrophenylmethan (J. Tröger u. E. Nolte) **101**, 155.
m-Nitrobenzolsulfonphenylmethan (J. Tröger u. E. Nolte) **101**, 154.
Nitrodihydrokodein (M. Freund) **101**, 13
Nitroparaffine, Umlagerung ders. (E. Bamberger) **101**, 328.
Normaldampfdrucke (C. v. Rechenberg) **101**, 112.
N-Vinylbenzimidazol (J. Meisenheimer u. B. Wieger) **102**, 45.

Octochloranthrachinon (A. Eckert) **102**, 361.

Osmium, Tetroxyd (H. Remy) **101**, 341.
o-Oxybenzyliden-o-toluolazo-α-naphtylhydrazon (J. Tröger u. G. Lange) **101**, 131.
o-Oxybenzyliden-p-toluolazo-α-naphtylhydrazon (J. Tröger u. G. Lange) **101**, 126.
Oxycampher, Konstitution des Schrötterschen (J. Bredt u. A. Goeb) **101**, 273.
Oxyde, Molekularvolumen (D. Balarew) **102**, 283.
4-Oxy-3,5-dimethoxypropylbenzol (F. Mauthner) **102**, 39.
2-Oxy-4-methoxyallylbenzol (F. Mauthner) **102**, 42.
6-Oxy-3-methoxyallylbenzol (F. Mauthner) **102**, 44.
2-(β)-Oxynaphtochinonimido-5-oxynaphtalin-7-sulfonsäure (W. König u. H. Haller) **101**, 50.
1-(5′-Oxy-2′-naphtyl)-4-carboxy-5-methyl-1,2,3-triazol, 7-Sulfonsäure dess. (W. König u. H. Haller) **101**, 52.
2-p-Oxyphenyl-4,6-diphenylpyridin (W. Dilthey) **102**, 228.

Parabrompyryliumsalze (W. Dilthey) **101**, 203.
Paradiketocamphan (J. Bredt u. A. Goeb) **101**, 288.
Pentabrombenzol (A. Eckert) **102**, 362.
Phtalsäuren, Austauschfähigkeit von Halogen in halogensubstituierten (A. Eckert u. F. Seidel) **102**, 338
Pikamar, Synthese dess. (F. Mauthner) **102**, 36.
Pikrat (J. Meisenheimer u. B. Wieger) **102**, 53.
Propionitril (E. Müller u. L. Herrdegen) **102**, 132.
Propionitrile, arylsulfonierte, Einw. von Diazoniumsalzen auf dies. (J. Tröger u. R. Wunderlich) **101**, 157.
β-Pseudojonon (E. Knoevenagel u. G. Oelbermann) **102**, 322.
Pseudojononacetat (E. Knoevenagel u. G. Oelbermann) **102**, 311.
Pyridine, arylierte (W. Dilthey) **102**, 209.
Pyridinreihe, Pyrokondensationen in ders. (H. Meyer u. A. Hofmann-Meyer) **102**, 287.
Pyrokondensationen in der Pyridinreihe (H. Meyer u. A. Hofmann-Meyer) **102**, 287.
Pyryliumsalze, arylierte (W. Dilthey) **101**, 178.
— Eigenschaft und Formulierung ders. (W. Dilthey) **101**, 185.
— in m-Stellung substituierte (W. Dilthey u. Chr. Bloss) **101**, 207.
Pyryliumverbindungen (W. Dilthey) **101**, 177; **102**, 207.

Reduktion des Dihydrokodeins mit Wasserstoff (M. Freund) **101**, 36.
— elektr., der amorphen Dihydrodesoxybase (M. Freund) **101**, 36.
Resorcin, Allylderivate dess. (F. Mauthner) **102**, 41.
Ruthenium, Tetroxyd (H. Remy) **101**, 341.

Salzsäure und Zinn, Einw. auf 1-Brom-2-aminonaphtalin (H. Franzen u. G. Stäuble) **101**, 64.
— Einw. auf 6-Brom-2-aminonaphtalin (H. Franzen u. G. Stäuble) **101**, 70.
— Einw. auf 1-Bromnaphtalin (H. Franzen u. G. Stäuble) **101**, 64.
— Einw. auf 1,6-Dibrom-2-aminonaphtalin (H. Franzen u. G. Stäuble) **101**, 66, 67.
— Einw. auf 3,6-Dibrom-2-aminonaphtalin (H. Franzen u. G. Stäuble) **101**, 74.
— Einw. auf 1,3,6-Tribrom-2-aminonaphtalin (H. Franzen u. G. Stäuble) **101**, 72.
— zur Reduktion von 1-Brom-2-aminonaphtalin (H. Franzen u. G. Stäuble) **101**, 65.
Silber, Verhalten zu verdünnter Schwefelsäure (E. Salkowski) **102**, 194.
Substitutionspunkte, bevorzugte, am 2-Aminonaphtol (H. Franzen u. G. Stäuble) **101**, 58.
7-Sulfonsäure des β-Isatin-5-oxy-2-naphtylhydrazons (W. König u. H. Haller) **101**, 51.
— des 1-(5′-Oxy-2′-naphtyl)-4-carboxy-5-methyl-1,2,3-triazols (W. König u. H. Haller) **101**, 52.

System, periodisches (O. Hinsberg) **101**, 97.
— — Molekularvolumen der Oxyde in dems. (D. Balarew) **102**, 283.

5,6,7,8-Tetrachlor-2-methylanthrachinon (A. Eckert u. G. Endler) **102**, 335.
Tetrahydrodesoxykodein, Einw. von Bromcyan darauf (M. Freund) **101**, 31.
— Einw. von nascierendem Wasserstoff darauf (M. Freund) **101**, 34.
α-Tetrahydrodesoxykodein (M. Freund) **101**, 36.
β-Tetrahydrodesoxykodein, Darst. (M. Freund) **101**, 26.
Thionylchlorid (J. Bredt u. A. Goeb) **101**, 291.
Thionylfluorid, Darst. dess. (W. Steinkopf u. J. Herold) **101**, 79.
Tolunitril (E. Müller u. L. Herrdegen) **102**, 140.
Toluol (Th. Curtius u. F. W. Haas) **102**, 99.
m-Toluolazo-α-naphtylamin (J. Tröger u. G. Lange) **101**, 133.
m-Toluolazo-α-naphtylhydrazinsulfosäure (J. Tröger u. G. Lange) **101**, 135.
o-, m- und p-Toluolazo-α-naphtylhydrazinsulfosäure (J. Tröger u. G. Lange) **101**, 123.
p-Toluolsulfon-p-äthoxybenzolazoacetamid (J. Tröger u. A. Berndt) **102**, 29.
p-Toluolsulfon-p-äthoxybenzolazoacetonitril (J. Tröger u. A. Berndt) **102**, 16.
p-Toluolsulfon-p-äthoxybenzolazoessigsäureäthylester (J. Tröger u. A. Berndt) **102**, 22.
p-Toluolsulfonbenzolazoacetamid (J. Tröger u. A. Berndt) **102**, 27.
p-Toluolsulfonbenzolazoacetonitril (J. Tröger u. A. Berndt) **102**, 13.
p-Toluolsulfonbenzolazoessigsäureäthylester (J. Tröger u. A. Berndt) **102**, 21.
p-Toluolsulfonderivate der Essigsäure, des Essigsäureäthylesters, des Acetonitrils und des Acetamids (J. Tröger u. A. Berndt) **102**, 1.
p-Toluolsulfon-o-methoxybenzolazoacetamid (J. Tröger u. A. Berndt) **102**, 29.
p-Toluolsulfon-p-methoxybenzolazoacetamid (J. Tröger u. A. Berndt) **102**, 28.
p-Toluolsulfon-o-methoxybenzolazoacetonitril (J. Tröger u. A. Berndt) **102**, 15.
p-Toluolsulfon-p-methoxybenzolazoacetonitril (J. Tröger u. A. Berndt) **102**, 16.
p-Toluolsulfon-o-methoxybenzolazoessigsäuremethylester (J. Tröger u. A. Berndt) **102**, 22.
p-Toluolsulfon-p-methoxybenzolazoessigsäuremethylester (J. Tröger u. A. Berndt) **102**, 22.
p-Tolylsulfon-m-nitrophenylmethan (J. Tröger u. E. Nolte) **101**, 151.
p-Tolylsulfon-o-nitrophenylmethan (J. Tröger u. E. Nolte) **101**, 151.
p-Tolylsulfon-p-nitrophenylmethan (J. Tröger u. E. Nolte) **101**, 151.
p-Toluolsulfon-m-toluolazoacetamid (J. Tröger u. A. Berndt) **102**, 28.
p-Toluolsulfon-o-toluolazoacetamid (J. Tröger u. A. Berndt) **102**, 28.
p-Toluolsulfon-p-toluolazoacetamid (J. Tröger u. A. Berndt) **102**, 27.
p-Toluolsulfon-m-toluolazoacetonitril (J. Tröger u. A. Berndt) **102**, 14.
p-Toluolsulfon-o-toluolazoacetonitril (J. Tröger u. A. Berndt) **102**, 13.
p-Toluolsulfon-p-toluolazoacetonitril (J. Tröger u. A. Berndt) **102**, 14.
p-Toluolsulfon-m-toluolazoessigsäureäthylester (J. Tröger u. A. Berndt) **102**, 21.
p-Toluolsulfon-o-toluolazoessigsäureäthylester (J. Tröger u. A. Berndt) **102**, 22.
p-Toluolsulfon-p-toluolazoessigsäureäthylester (J. Tröger u. A. Berndt) **102**, 22.
p-Toluolsulfon-as, m-xylolazoacetamid (J. Tröger u. A. Berndt) **102**, 29.
p-Toluolsulfon-as, m-xylolazoacetonitril (J. Tröger u. A. Berndt) **102**, 17.
p-Toluolsulfon-as, m-xylolazoessigsäureäthylester (J. Tröger u. A. Berndt) **102**, 23.

m-Toluylsäure (E. Müller u. L. Herrdegen) **102**, 145.
p-Tolylidentoluolazo-α-naphtylhydrazon (J. Tröger u. G. Lange) **101**, 128.
p-Tolyliden-o-toluolazo-α-naphtylhydrazon (J. Tröger u. G. Lange) **101**, 132.
Tolylpyryliumsalze (W. Dilthey) **101**, 188.
Tolylpyryliumverbindungen, unsymmetrische (W. Dilthey) **101**, 191.
1, 3, 6-Tribrom-2-aminonaphtalin, Einw. von Zinn und Salzsäure auf dass. (H. Franzen u. G. Stäuble) **101**, 72.
2, 4, 6-Tri-(p-methoxyphenyl)pyridin (W. Dilthey) **102**, 238.
2, 4, 6-Tri-(p-oxyphenyl)pyridin (W. Dilthey) **102**, 239.
— Triacetylderivat dess. (W. Dilthey) **102**, 240.
2, 4, 6-Triphenylpyrylium, katalytische Reduktion dess. (W. Dilthey) **101**, 205.

Umlagerung gewisser aromatischer Verbindungen (E. Bamberger) **102**, 267.
Umsetzungsbeeinflussungen durch Substituenten (H. Franzen u. E. Engel) **102**, 156.
— (H. Franzen u. E. Rosenberg) **101**, 333.
— (H. Franzen u. G. Stäuble) **101**, 58.

Vakuum, Destillation in dems. (L. Smith) **102**, 295.
Verbindungen, Umlagerung gewisser aromatischer (E. Bamberger) **102**, 267.
Vinylbenzimidazol (J. Meisenheimer u. B. Wieger) **102**, 59.
Violonimin (W. Dilthey) **101**, 205.
Violoniminpikrat (W. Dilthey) **101**, 206.

Wasserstoff, nascierender, Einw. auf Tetrahydrodesoxykodein (M. Freund) **101**, 34.
— Reduktion des Dihydrodesoxykodeins (M. Freund) **101**, 36.
Wasserstoffsuperoxyd, alkalisiertes, Einw. auf Silberlösung (E. Salkowski) **102**, 194.
Witt-Utermannsche Methode zur Trennung von o- und p-Nitroacetanilid (H. Franzen u. F. Helwert) **102**, 187.

Xanthanfarbstoffe, tieffarbige, Alkalisalze ders. (W. Dilthey) **101**, 181.
p-Xylol (Th. Curtius u. F. W. Haas) **102**, 100.

Zinn und Salzsäure, Einw. auf 1-Brom-2-aminonaphtalin (H. Franzen u. G. Stäuble) **101**, 64.
— Einw. auf 6-Brom-2-aminonaphtalin (H. Franzen u. G. Stäuble) **101**, 70.
— Einw. auf 1-Bromnaphtalin (H. Franzen u. G. Stäuble) **101**, 64.
— Einw. auf 1, 6-Dibrom-2-aminonaphtalin (H. Franzen u. G. Stäuble) **101**, 66.
— Einw. auf 3, 6-Dibrom-2-aminonaphtalin (H. Franzen u. G. Stäuble) **101**, 74.
— Einw. auf 1, 3, 6-Tribrom-2-aminonaphtalin (H. Franzen u. G. Stäuble) **101**, 72.
Zinnchlorür, Einw. auf 1, 6-Dibrom-2-aminonaphtalin (H. Franzen u. G. Stäuble) **101**, 67.
— zur Reduktion von 1-Brom-2-aminonaphtalin (H. Franzen u. G. Stäuble) **101**, 65.
Zweikerntheorie der Atome und periodisches System (O. Hinsberg) **101**, 97.

Formelregister.

C_2-Gruppe.

C_2H_3N Acetonitril (E. Müller u. L. Herrdegen) **102**, 130.
$C_2H_4N_4$ Dihydrotetrazin (E. Müller u. L. Herrdegen) **102**, 155.
$C_2H_8N_6$ Dimethinhydrazodihydrazon (E. Müller u. L. Herrdegen) **102**, 151.

C_3-Gruppe.

C_3H_5N Propionitril (E. Müller u. L. Herrdegen) **102**, 132.

C_4-Gruppe.

$C_4H_6N_4$ Dimethyltetrazin (E. Müller u. L. Herrdegen) **102**, 131.
C_4H_7N n-Butyronitril (E. Müller u. L. Herrdegen) **102**, 135.
$C_4H_8N_4$ Dimethyldihydrotetrazin (E. Müller u. L. Herrdegen) **102**, 130.

C_5-Gruppe.

C_5H_9N Isovaleronitril (E. Müller u. L. Herrdegen) **102**, 136.

C_6-Gruppe.

$C_6H_{10}N_4$ Diäthyltetrazin (E. Müller u. L. Herrdegen) **102**, 133.
$C_6H_{12}N_4$ Diäthylaminotriazol (E. Müller u. L. Herrdegen) **102**, 133.

C_7-Gruppe.

C_7H_5N Benzonitril (E. Müller u. L. Herrdegen) **102**, 136.
$C_7H_6O_3$ Metadioxybenzaldehyd (F. Mauthner) **101**, 95.

— 7 IV —

$C_7H_7O_4NS$ Benzolsulfonnitromethan (J. Tröger u. E. Nolte) **101**, 142.

— 7 V —

$C_7H_6O_4NSBr$ p-Brombenzolsulfonnitromethan (J. Tröger u. E. Nolte) **101**, 149.

C_8-Gruppe.

C_8H_7N Benzylcyanid (E. Müller u. L. Herrdegen) **102**, 139.
Tolunitril (E. Müller u. L. Herrdegen) **102**, 140.
$C_8H_8O_2$ m-Toluylsäure (E. Müller u. L. Herrdegen) **102**, 145.

— 8 III —

$C_8H_6O_2Br_2$ 4,6-Dibromisophtalsäure (A. Eckert u. F. Seidel) **102**, 341.
$C_8H_9O_3N_3$ Metadioxybenzaldehydsemicarbazon (F. Mauthner) **101**, 96.

C_9-Gruppe.

$C_9H_8N_2$ Vinylbenzimidazol (J. Meisenheimer u. B. Wieger) **102**, 59.

— 9 III —

$C_9H_9N_2J$ Benzimidazolyl-N-äthyljodid (J. Meisenheimer u. B. Wieger) **102**, 62.

$C_9H_{10}ON_2$ Benzimidazolyl-N-äthanol (J. Meisenheimer u. B. Wieger) **102**, 54.

C_{10}-Gruppe.

$C_{10}H_{12}O_2$ Allyläthermonomethylhydrochinon (F. Mauthner) **102**, 43.
Allyläthermonomethylresorcin (F. Mauthner) **102**, 42.
$C_{10}H_{12}O_2$ 6-Oxy-3-methoxyallylbenzol (F. Mauthner) **102**, 44.
$C_{10}H_{14}O_2$ Paradiketocamphan (J. Bredt u. A. Goeb) **101**, 288.
$C_{10}H_{18}O_2$ p-Dioxycamphan (J. Bredt u. A. Goeb) **101**, 290.

C_{11}-Gruppe.

$C_{11}H_8N$ β-Naphtonitril (E. Müller u. L. Herrdegen) **102**, 146.
$C_{11}H_{10}O_{10}$ Dicarbomethoxymetadioxybenzaldehyd (F. Mauthner) **101**, 94.
$C_{11}H_{14}O_2$ 2,4-Dimethoxyallylbenzol (F. Mauthner) **102**, 43.
3,6-Dimethoxyallylbenzol (F. Mauthner) **102**, 44.

C_{12}-Gruppe.

$C_{12}H_{18}O_3$ Bornylacetat (J. Bredt u. A. Goeb) **101**, 284.

— 12 III —

$C_{12}H_{20}O_2N_6$ Disemicarbazon des Paradiketocamphans (J. Bredt u. A. Goeb) **101**, 289.

C_{13}-Gruppe.

$C_{13}H_{16}O_4$ 4-Acetoxy-3,5-dimethoxyallylbenzol (F. Mauthner) **102**, 38.
$C_{13}H_{18}O_4$ 4-Oxy-3,5-dimethoxypropylbenzol (F. Mauthner) **102**, 39.

— 13 III —

$C_{13}H_9O_7N_5$ Benzimidazolpikrat (J. Meisenheimer u. B. Wieger) **102**, 51.
$C_{13}H_{11}O_4N_3$ Metadioxybenzaldehyd-p-nitrophenylhydrazon (F. Mauthner) **101**, 95.
$C_{13}H_{12}SO_3$ Benzolsulfon-m-oxyphenylmethan (J. Tröger u. E. Nolte) **101**, 141.
$C_{13}H_{21}O_3N_2$ Acetyloxycampher (J. Bredt u. A. Goeb) **101**, 285.

— 13 IV —

$C_{13}H_{10}O_6N_2S$ m-Nitrobenzolsulfonnitrophenylmethan (J. Tröger u. E. Nolte) **101**, 155.
$C_{13}H_{11}O_2NS$ β-Naphtalinsulfonpropionitril (J. Tröger u. R. Wunderlich) **101**, 168.
$C_{13}H_{11}O_3NS$ m-Nitrobenzolsulfonphenylmethan (J. Tröger u. E. Nolte) **101**, 154.
$C_{13}H_{11}O_4NS$ Benzolsulfonnitrophenylmethan (J. Tröger u. E. Nolte) **101**, 138, 139.
$C_{13}H_{13}O_2NS$ Benzolsulfonaminophenylmethan (J. Tröger u. E. Nolte) **101**, 139, 140.

— 13 V —

$C_{13}H_{10}O_4NSBr$ p-Bromphenylsulfonnitrophenylmethan (J. Tröger u. E. Nolte) **101**, 146.
$C_{13}H_{10}O_4NSCl$ p-Chlorbenzolsulfonnitrophenylmethan (J. Tröger u. E. Nolte) **101**, 145, 146.

$C_{13}H_{10}O_4NSJ$ p-Jodbenzolsulfonnitrophenylmethan (J. Tröger u. E. Nolte **101**, 150.

$C_{13}H_{12}O_2NSBr$ p-Brombenzolsulfonaminophenylmethan (J. Tröger u. E. Nolte) **101**, 147.

C_{14}-Gruppe.

$C_{14}H_{10}N_4$ Diphenyltetrazin (E. Müller u. L. Herrdegen) **102**, 137.

$C_{14}H_{12}N_4$ Diphenyldihydrotetrazin (E. Müller u. L. Herrdegen) **102**, 136.

$C_{14}H_{22}O_4$ Campherylglykol (J. Bredt u. A. Goeb) **101**, 290.

— 14 IV —

$C_{14}H_{11}O_2N_3S$ Benzolsulfonbenzolazoacetonitril (J. Tröger u. A. Berndt) **102**, 5.

$C_{14}H_{13}O_3N_3S$ Benzolsulfonbenzolazoacetamid (J. Tröger u. A. Berndt) **102**, 24.

$C_{14}H_{13}O_4NS$ p-Tolylsulfonnitrophenylmethan (J. Tröger u. E. Nolte) **101**, 151.

$C_{14}H_{14}O_4N_4S$ m-Nitrobenzolsulfonbenzolazoacetonitril (J. Tröger u. E. Nolte) **101**, 157.

— 14 V —

$C_{14}H_{10}O_2N_3SBr$ p-Brombenzolsulfonbenzolazoacetonitril (J. Tröger u. R. Wunderlich) **101**, 166.

C_{15}-Gruppe.

$C_{15}H_6O_4Cl_2$ Dichloranthrachinon-2-carbonsäure (A. Eckert u. G. Endler) **102**, 335.

$C_{15}H_6O_5Cl_4$ 5,6,7,8-Tetrachloranthrachinon-2-carbonsäure (A. Eckert u. F. Seidel) **102**, 336.

$C_{15}H_8O_3Cl_4$ 5,6,7,8-Tetrachlor-2-methylanthrachinon (A. Eckert u. G. Endler) **102**, 335.

$C_{15}H_{10}O_3Cl_2$ 5,8-Dichlor-2-methylanthrachinon (A. Eckert u. G. Endler) **102**, 334.

$C_{15}H_{11}OBr$ Benzal-p-bromacetophenon (W. Dilthey) **101**, 202.

$C_{15}H_{13}O_4N$ 2-Mono-(N-äthyl-m-aminobenzoesäure)-1,4-benzochinon (B. Linke) **101**, 270.

2-Mono-(N-äthyl-o-aminobenzoesäure)-1,4-benzochinon (B. Linke) **101**, 270.

$C_{15}H_{13}O_8N_5$ Pikrat (J. Meisenheimer u. B. Wieger) **102**, 56.

$C_{15}H_{17}O_7N_5$ Pikrat (J. Meisenheimer u. B. Wieger) **102**, 60.

$C_{15}H_{18}O_4N$ 2-Mono-(N-äthyl-p-aminobenzoesäure)-1,4-benzochinon (B. Linke) **101**, 270.

— 15 IV —

$C_{15}H_{13}O_2N_3S$ Benzolsulfontoluolazoacetonitril (J. Tröger u. A. Berndt) **102**, 7, 8, 9.

p-Toluolsulfonbenzolazoacetonitril (J. Tröger u. A. Berndt) **102**, 13.

$C_{15}H_{13}O_3N_3S$ Benzolsulfonmethoxybenzolazoacetonitril (J. Tröger u. A. Berndt) **102**, 10, 11.

$C_{15}H_{15}O_3N_3S$ Benzolsulfontoluolazoacetamid (J. Tröger u. A. Berndt) **102**, 24, 25.

p-Toluolsulfonbenzolazoacetamid (J. Tröger u. A. Berndt) **102**, 27.

Verbindung (J. Tröger u. A. Berndt) **102**, 20.

$C_{15}H_{15}O_4N_3S$ Benzolsulfonmethoxybenzolazoacetamid (J. Tröger u. A. Berndt) **102**, 26.

— 15 V —

$C_{15}H_{12}O_2N_3SCl$ p-Chlorbenzolsulfonbenzolazopropionitril (J. Tröger u. R. Wunderlich) **101**, 169.

C_{16}-Gruppe.

$C_{16}H_{10}O_5$ 1-Methoxyanthrachinon-2-carbonsäure (A. Eckert u. G. Endler) **102**, 334.

$C_{16}H_{12}O_2$ 2-Oxy-4-methoxyallylbenzol (F. Mauthner) **102**, 43.

$C_{16}H_{12}O_3$ 1-Methoxy-2-methylanthrachinon (A. Eckert u. F. Seidel) **102**, 332.

$C_{16}H_{14}O_2$ Diacetyldiphenyl (W. Dilthey) **101**, 195.

$C_{16}H_{14}N_4$ Di-m-tolyltetrazin (E. Müller u. L. Herrdegen) **102**, 144.
Di-p-tolyltetrazin (E. Müller u. L. Herrdegen) **102**, 141.

$C_{16}H_{16}N_4$ Dibenzyl-N-aminotriazol (E. Müller u. L. Herrdegen) **102**, 139.
Di-m-tolyldihydrotetrazin (E. Müller u. L. Herrdegen) **102**, 142.
Di-p-tolyldihydrotetrazin (E. Müller u. L. Herrdegen) **102**, 140.
Di-m-tolyl-N-aminotriazol (E. Müller u. L. Herrdegen) **102**, 144.

$C_{16}H_{16}N_6$ Dibenzaldimethinhydrazodihydrazon (E. Müller u. L. Herrdegen) **102**, 153.

— 16 III —

$C_{16}H_{15}O_4N$ 2-Mono-(N-äthyl-m-aminobenzoesäure)-1,4-toluchinon (B. Linke) **101**, 270.
2-Mono-(N-äthyl-o-aminobenzoesäure)-1,4-toluchinon (B. Linke) **101**, 271.
2-Mono-(N-äthyl-p-aminobenzoesäure)-1,4-toluchinon (B. Linke) **101**, 270.

— 16 IV —

$C_{16}H_{13}O_3N_3S$ Benzolsulfon-p-äthoxybenzolazoacetonitril (J. Tröger u. A. Berndt) **102**, 12.

$C_{16}H_{15}O_2N_3S$ Benzolsulfon-as, m-xylolazoacetonitril (J. Tröger u. A. Berndt) **102**, 11.
p-Toluolsulfontoluolazoacetonitril (J. Tröger u. A. Berndt) **102**, 13, 14.

$C_{16}H_{15}O_3N_3S$ Benzolsulfon-p-anisolazopropionitril (J. Tröger u. R. Wunderlich) **101**, 168.
p-Toluolsulfonmethoxybenzolazoacetonitril (J. Tröger u. A. Berndt) **102**, 15, 16.

$C_{16}H_{16}O_4N_2S$ Benzolsulfonbenzolazoessigsäureäthylester (J. Tröger u. A. Berndt) **102**, 18.

$C_{16}H_{17}O_3N_3S$ Benzolsulfon-as, m-xylolazoacetamid (J. Tröger u. A. Berndt) **102**, 27.

$C_{16}H_{17}O_3N_3S$ p-Toluolsulfontoluolazoacetamid (J. Tröger u. A. Berndt) **102**, 27, 28.
Verbindung (J. Tröger u. A. Berndt) **102**, 31.

$C_{16}H_{17}O_4N_3S$ Benzolsulfon-p-äthoxybenzolazoacetamid (J. Tröger u. A. Berndt) **102**, 26.
p-Toluolsulfonmethoxybenzolazoacetamid (J. Tröger u. A. Berndt) **102**, 28, 29.
Verbindung (J. Tröger u. A. Berndt) **102**, 31.

— 16 V —

$C_{15}H_{14}O_2N_3SBr$ p-Brombenzolsulfon-p-toluolazopropionitril (J. Tröger u. R. Wunderlich) **101**, 169.

$C_{16}H_{14}O_3N_3SBr$ p-Brombenzolsulfon-p-anisolpropionitril (J. Tröger u. R. Wunderlich) **101**, 171.

p-Brombenzolsulfon-p-phenetolazoacetonitril (J. Tröger u. R. Wunderlich) **101**, 166.

C_{17}-Gruppe.

$C_{17}H_{15}N_3$ m-Toluolazo-α-naphtylamin (J. Tröger u. G. Lange) **101**, 133.

— 17 III —

$C_{17}H_{16}O_8N_2$ Dicarbomethoxymetadioxybenzaldehydhydrazon (F. Mauthner) **101**, 94.

— 17 IV —

$C_{17}H_{17}O_2N_3S$ p-Toluolsulfon-as,m-xylolazoacetonitril (J. Tröger u. A. Berndt) **102**, 17.

$C_{17}H_{17}O_3N_3S$ Benzolsulfon-p-phenetolazopropionitril (J. Tröger u. R. Wunderlich) **101**, 168.

p-Toluolsulfon-p-äthoxybenzolazoacetonitril (J. Tröger u. A. Berndt) **102**, 16.

$C_{17}H_{18}O_4N_2S$ Benzolsulfontoluolazoessigsäureäthylester (J. Tröger u. A. Berndt) **102**, 19.

p-Toluolsulfonbenzolazoessigsäureäthylester (J. Tröger u. A. Berndt) **102**, 21.

$C_{17}H_{18}O_5N_2S$ Benzolsulfonmethoxybenzolazoessigsäureäthylester (J. Tröger u. A. Berndt) **102**, 19, 20.

$C_{17}H_{19}O_3N_3S$ p-Toluolsulfon-as,m-xylolazoacetamid (J. Tröger u. A. Berndt) **102**, 29.

$C_{17}H_{19}O_4N_3S$ p-Toluolsulfon-p-äthoxybenzolazoacetamid (J. Tröger u. A. Berndt) **102**, 29.

C_{18}-Gruppe.

$C_{18}H_{21}O_2N$ Desoxykodein (M. Freund) **101**, 10.

$C_{18}H_{21}O_3N$ Kodein (M. Freund) **101**, 9.

$C_{18}H_{22}O_5N_2$ Nitrodihydrokodein (M. Freund) **101**, 13.

$C_{18}H_{23}O_2N$ Dihydrodesoxykodein (M. Freund) **101**, 21.

$C_{18}H_{23}O_3N$ Dihydrokodein (M. Freund) **101**, 9, 12.

$C_{18}H_{25}O_2N$ Tetrahydrodesoxykodein (M. Freund) **101**, 10, 26, 36.

— 18 IV —

$C_{18}H_{13}O_2N_3S$ β-Naphtalinsulfonbenzolazoacetonitril (J. Tröger u. R. Wunderlich) **101**, 163.

$C_{18}H_{20}O_4N_2S$ Benzolsulfon-as,m-xylolazoessigsäureäthylester (J. Tröger u. A. Berndt) **102**, 20.

p-Toluolsulfontoluolazoessigsäureäthylester (J. Tröger u. A. Berndt) **102**, 21, 22.

$C_{18}H_{20}O_5N_2S$ Benzolsulfon-p-äthoxybenzolazoessigsäureäthylester (J. Tröger u. A. Berndt) **102**, 20.

p-Toluolsulfonmethoxybenzolazoessigsäureäthylester (J. Tröger u. A. Berndt) **102**, 22.

C_{19}-Gruppe.

$C_{19}H_{18}N_2$ p,p-Diaminotriphenylmethan (Th. Curtius u. F. W. Haas) **102**, 108.

— 19 III —

$C_{19}H_{13}O_2N$ Anilidosäure (A. Eckert u. F. Seidel) **102**, 358.
$C_{19}H_{25}O_3N$ Des-N-methyldihydrokodein (M. Freund) **101**, 4.
$C_{19}H_{27}O_3N$ Dihydro-des-N-methyldihydrokodein (M. Freund) **101**, 4.

— 19 IV —

$C_{19}H_{15}O_2N_3S$ β-Naphtalinsulfonbenzolazopropionitril (J. Tröger u. R. Wunderlich) **101**, 169.
β-Naphtalinsulfontoluolazoacetonitril (J. Tröger u. R. Wunderlich) **101**, 164, 165.
$C_{19}H_{15}O_3N_3S$ α-Naphtalinsulfon-p-anisolazoacetonitril (J. Tröger u. R. Wunderlich) **101**, 162.
$C_{19}H_{22}O_4N_2S$ p-Toluolsulfon-as, m-xylolazoessigsäureäthylester (J. Tröger u. A. Berndt) **102**, 29.
$C_{19}H_{22}O_5N_2S$ p-Toluolsulfonäthoxybenzolazoessigsäureäthylester (J. Tröger u. A. Berndt) **102**, 22.

— 19 V —

$C_{19}H_{14}O_2N_3SCl$ p-Chlorbenzolsulfon-β-naphtalinazopropionitril (J. Tröger u. R. Wunderlich) **101**, 169.

C_{20}-Gruppe.

$C_{20}H_{14}O_6$ 4,6-Diphenoxyisophtalsäure (A. Eckert u. F. Seidel) **102**, 350.

— 20 III —

$C_{20}H_{12}O_2N_2$ Chinacridon (A. Eckert u. F. Seidel) **102**, 356.
$C_{20}H_{12}O_4N$ Bromxanthoncarbonsäure (A. Eckert u. F. Seidel) **102**, 357.
$C_{20}H_{16}O_4N_2$ 4,6-Dianilidophtalsäure (A. Eckert u. F. Seidel) **102**, 351.

— 20 IV —

$C_{20}H_{17}O_2N_3S$ β-Naphtalin-p-toluolazopropionitril (J. Tröger u. R. Wunderlich) **101**, 169.
$C_{20}H_{17}O_3N_3S$ β-Naphtalinsulfon-p-phenetolazoacetonitril (J. Tröger u. R. Wunderlich) **101**, 165.

C_{21}-Gruppe.

$C_{21}H_{16}O$ Benzalacetyldiphenyl (W. Dilthey) **101**, 196.

— 21 IV —

$C_{21}H_{20}O_2N_4S$ Formazylverbindung (J. Tröger u. A. Berndt) **102**, 32.
$C_{21}H_{20}O_4N_4S$ Formazylverbindung (J. Tröger u. A. Berndt) **102**, 33.

C_{22}-Gruppe.

$C_{22}H_{14}N_4$ Di-β-naphtyltetrazin (E. Müller u. L. Herrdegen) **102**, 147.
$C_{22}H_{16}N_4$ Di-β-naphtyldihydrotetrazin (E. Müller u. L. Herrdegen) **102**, 146.
$C_{22}H_{18}O_2$ Anisalacetyldiphenyl (W. Dilthey) **101**, 196.

— 22 III —

$C_{22}H_{14}ON_2$ Di-β-naphtylfurodiazol (E. Müller u. L. Herrdegen) **102**, 147.
$C_{22}H_{16}NCl_3$ Hydrochlorid (W. Dilthey) **102**, 222.
$C_{22}H_{18}O_2N_2$ Dibenzoyltetrahydrochinoxalin (J. Meisenheimer u. B. Wieger) **102**, 50.

C_{23}-Gruppe.

$C_{23}H_{18}O$ Cinnamalacetyldiphenyl (W. Dilthey) **101**, 197.
2,4,6-Triphenylpyrylium (W. Dilthey) **101**, 205.

$C_{23}H_{18}O_3$ α,γ-Diphenyl-ε-(m-oxyphenyl)-α-oxy-ε-keto-α,γ-pentadien (W. Dilthey u. Chr. Bloss) **101**, 211.

$C_{23}H_{26}N_2$ Leukomalachitgrün (Th. Curtius u. F. W. Haas) **102**, 111.

— 23 III —

$C_{23}H_{15}NCl_2$ 2,6-Di-(p-chlorphenyl)-4-phenylpyridin (W. Dilthey) **102**, 222.

$C_{23}H_{17}ON$ 2-(p-Oxyphenyl)-4,6-diphenylpyridin (W. Dilthey) **102**, 229.

$C_{23}H_{17}O_2Br$ Bromid (W. Dilthey u. Chr. Bloss) **101**, 211.

$C_{23}H_{17}O_2Br_3$ Perbromid (W. Dilthey u. Chr. Bloss) **101**, 212.

$C_{23}H_{17}O_2Cl$ 2,4-Diphenyl-6-(m-oxyphenyl)pyryliumchlorid (W. Dilthey u. Chr. Bloss) **101**, 211.

$C_{23}H_{17}O_2J$ Jodid (W. Dilthey u. Chr. Bloss) **101**, 212.

$C_{23}H_{17}O_2J_3$ Perjodid (W. Dilthey u. Chr. Bloss) **101**, 212.

$C_{23}H_{17}O_2N$ Di-(p-oxyphenyl)-4-phenylpyridin (W. Dilthey) **102**, 235.
2,4-Di-(p-oxyphenyl)-6-phenylpyridin (W. Dilthey) **102**, 232.
2,6-Di-(p-oxyphenyl)-4-phenylpyridin (W. Dilthey) **102**, 235.

$C_{23}H_{17}O_3N$ 2,4,6-Tri-(p-oxyphenyl)pyridin (W. Dilthey) **102**, 239.

C_{24}-Gruppe.

$C_{24}H_{19}N$ 2,4-Diphenyl-6-p-tolylpyridin (W. Dilthey) **102**, 224.

$C_{24}H_{20}O_2$ α,γ-Diphenyl-ε-(p-tolyl)-α-oxy-ε-keto-α,γ-pentadien (W. Dilthey) **101**, 192.

$C_{24}H_{20}O_3$ α,γ-Diphenyl-ε-(m-methoxyphenyl)-α-oxy-ε-keto-α,γ-pentadien (W. Dilthey u. Chr. Bloss) **101**, 210.

— 24 III —

$C_{24}H_{19}ON$ 2-(p-Methoxyphenyl)-4,6-diphenylpyridin (W. Dilthey) **102**, 228.
2,6-Diphenyl-4-anisylpyridin (W. Dilthey) **102**, 226.

$C_{24}H_{20}ON_4$ o-Oxybenzyliden-o-toluolazo-α-naphtylhydrazon (J. Tröger u. G. Lange) **101**, 136.
o-Oxybenzyliden-p-toluolazo-α-naphtylhydrazon (J. Tröger u. G. Lange) **101**, 127.

$C_{24}H_{20}O_2Cl_2$ Chlorid, saures (W. Dilthey u Chr. Bloss) **101**, 210.

$C_{24}H_{22}O_6N_2$ 2,5-Di-(N-äthyl-m-aminobenzoesäure)-1,4-benzochinon (B. Linke) **101**, 268.
2,5-Di-(N-äthyl-o-aminobenzoesäure)-1,4-benzochinon (B. Linke) **101**, 267.
2,5-Di-(N-äthyl-p-aminobenzoesäure)-1,4-benzochinon (B. Linke) **101**, 268.

C_{25}-Gruppe.

$C_{25}H_{21}N$ 2,6-Di-p-tolyl-4-phenylpyridin (W. Dilthey) **102**, 223.

$C_{25}H_{22}N_4$ p-Tolyliden-o-toluolazo-α-naphtylhydrazon (J. Tröger u. G. Lange) **101**, 132.
p-Tolylidentoluolazo-α-naphtylhydrazon (J. Tröger u. G. Lange) **101**, 128.

$C_{25}H_{22}O_2$ α,ε-Di-p-tolyl-γ-phenyl-α-oxy-ε-keto-α,γ-pentadien (W. Dilthey) **101**, 191.

— 25 III —

$C_{25}H_{19}O_2N$ 2,6-Diphenyl-4-(p-acetoxyphenyl)pyridin (W. Dilthey) **102**, 226.

$C_{25}H_{21}O_2N$ 2,4-Di-(p-anisyl)-6-phenylpyridin (W. Dilthey) **102**, 231.
2,6-Di-(p-methoxyphenyl)-4-phenylpyridin (W. Dilthey) **102**, 234.

$C_{25}H_{21}O_3N$ Violonimin (W. Dilthey) **101**, 206.

$C_{25}H_{22}ON_4$ Anisyliden-m-toluolazo-α-naphtylhydrazon (J. Tröger u. G. Lange) **101**, 135.
Anisyliden-o-toluolazo-α-naphtylhydrazon (J. Tröger u. G. Lange) **101**, 132.
Anisyliden-p-toluolazo-α-naphtylhydrazon (J. Tröger u. G. Lange) **101**, 128.

$C_{25}H_{24}O_2N_6$ Disemicarbazon der entmethylierten Pseudobase (W. Dilthey u. Chr. Bloss) **101**, 212.

$C_{25}H_{29}O_3N$ Neue Base (M. Freund) **101**, 2.

C_{26}-Gruppe.

$C_{26}H_{22}N_4$ Cinnamyliden-o-toluolazo-α-naphtylhydrazon (J. Tröger u. G. Lange) **101**, 132.
Cinnamyliden-p-toluolazo-α-naphtylhydrazon (J. Tröger u. G. Lange) **101**, 127.

— 26 III —

$C_{26}H_{23}O_3N$ 2,4,6-Tri-(p-methoxyphenyl)pyridin (W. Dilthey) **102**, 238.

$C_{26}H_{26}O_3N_6$ Disemicarbazon (W. Dilthey u. Chr. Bloss) **101**, 210.

C_{27}-Gruppe.

$C_{27}H_{19}N$ 2-(β-Naphtyl)-4,6-diphenylpyridin (W. Dilthey) **102**, 223.

— 27 III —

$C_{27}H_{21}O_4N$ 2,6-Di-(p-acetoxyphenyl)-4-phenylpyridin (W. Dilthey) **102**, 237.

$C_{27}H_{28}O_2N_6$ Disemicarbazon des α,ε-Di-p-tolyl-γ-phenyl-α-oxy-ε-keto-α,γ-pentadiens (W. Dilthey) **101**, 191.

$C_{27}H_{30}O_2N_6$ α,ε-Di-p-tolyl γ-phenyl-α,ε-diketopropan (W. Dilthey) **101**, 189.

C_{29}-Gruppe.

$C_{29}H_{21}N$ 2-Biphenyl-4,6-diphenylpyridin (W. Dilthey) **102**, 225.

$C_{29}H_{22}O_2$ 2-Biphenyl-4,6-diphenylpyrylium (W. Dilthey) **101**, 199.

— 29 III —

$C_{29}H_{22}NCl$ Chlorid (W. Dilthey) **102**, 225.

$C_{29}H_{23}O_6N$ Triacetylverbindung des 2,4,6-Tri-(p-oxyphenyl)pyridins (W. Dilthey) **102**, 240.

C_{37}-Gruppe.

$C_{37}H_{25}O_4N$ Dibenzoylverbindung des 2,6-Di-(p-oxyphenyl)-4-phenylpyridins (W. Dilthey) **102**, 237.
2,4-Di-(p-oxyphenyl)-6-phenylpyridin (W. Dilthey) **102**, 233.

Tabelle IX.

Die gefundenen spezifischen Exaltationen für die untersuchten Verbindun der Citralreihe.

1. α-Citrylidenacetessigester (löslich in Bisulfit), $C_{16}H_{24}O_3$ (S. 317 und Tab. VI).

Formel: Tab. X, 1.

E $\Sigma_{Refr.}$	+1,33	E $\Sigma_{Disp.}$	+77 %
„	+1,16	„	+65 „
„	+0,22*	[Kn. (= Knoevenagel, dies. Journ. 97, 302 (1918))].	

* Trotz beobachteten hohen Siedepunktes wahrscheinlich bereits β-Ester.

2. α-Isojonon, $C_{13}H_{20}O$ (S. 318 und Tab. VI)

Formel: Tab. X, 5 oder 7.

E $\Sigma_{Refr.}$	+0,07	E $\Sigma_{Disp.}$	+1 %
„	+0,26 (Kn. S. 308).		

3. β-Citrylidenacetessigester (unlöslich in Bisulfit), $C_{16}H_{24}O_3$ (S. 318 und Tab. VII).

Formel: Tab. X, 2 oder 3.

E $\Sigma_{Refr.}$	−0,24	E $\Sigma_{Disp.}$	+15 %
„	−0,15	„	+25 „
„	−0,10 (Kn. S. 315).		

4. β-Pseudojonon, $C_{13}H_{20}O$ (S. 322 und Tab. VII

Formel: Tab. X, 12.

E $\Sigma_{Refr.}$	−0,24	E $\Sigma_{Disp.}$	+2 %
„	− 0,23 (Kn. S. 320).		

5. β-Isocitrylidenacetessigester (unlöslich in Bisulfit), $C_{16}H_{24}O_3$ (S. 323 und Tab. VIII).

Formel: Tab. X, 13.

E $\Sigma_{Refr.}$	+0,28	E $\Sigma_{Disp.}$	+19 %
„	+0,20	„	+20 „
„	+0,45 (Kn. S. 324).		

6. β-Isojonon, $C_{13}H_{20}O$ (S. 323 und Tab. VII

Formel: Tab. X, 14.

E $\Sigma_{Refr.}$	−0,29	E $\Sigma_{Disp.}$	−7 %
„	−0,11 (Kn. S. 328).		

7. Pseudojononacetat, $C_{15}H_{22}O_2$ (S. 311 und Tab. V).

Formel: Tab. X, 4, 6, 8 oder 10.

E $\Sigma_{Refr.}$	+0,29	E $\Sigma_{Disp.}$	+8 %
„	+0,42	„	+7 „
„	+0,33 (Knoevenagel, priv. Mittlg.)		
„	+0,34		
„	+0,36		

8. Isopseudojonon, $C_{13}H_{20}O$ (S. 313 und Tab. V)

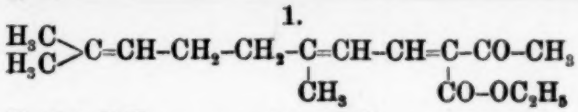
Formel: Tab. X, 5, 7, 9 oder

E $\Sigma_{Refr.}$	+0,22	E $\Sigma_{Disp.}$	+10
„	+0,39	„	+14
„	+0,08 (Knoevenage		
„	+0,06 priv. Mittlg.)		
„	+0,04		

Tabelle X. **Formeltabelle.**

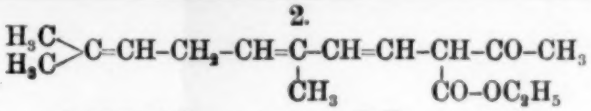
Die angegebenen Werte sind die spezifischen Normalexaltationen für die betreffenden Formeln nach Eisenlohr. (Die Seitenangabe bezieht sich auf dessen Buch, vgl. S. 305.)

1.



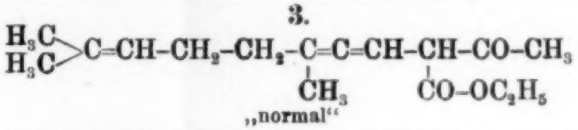
(S. 134) E $\Sigma_{Refr.}$ ca. +2,0 E $\Sigma_{Disp.}$ +90–100%

2.



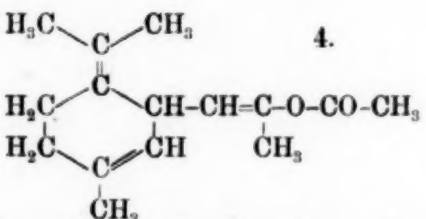
(S. 126) E $\Sigma_{Refr.}$ +1,10 E $\Sigma_{Disp.}$ +45 %

3.



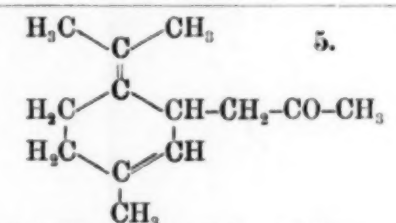
„normal"

4.



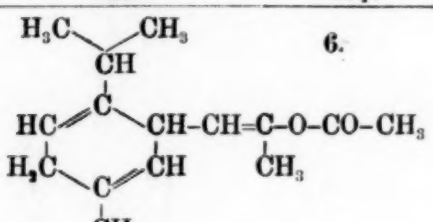
(S. 141) E $\Sigma_{Refr.}$ ca. +0,40 E $\Sigma_{Disp.}$ +8–10 %

5.



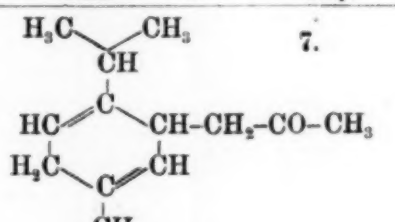
(S. 141) E $\Sigma_{Refr.}$ ca. +0,40 E $\Sigma_{Disp.}$ +8–10 %

6.



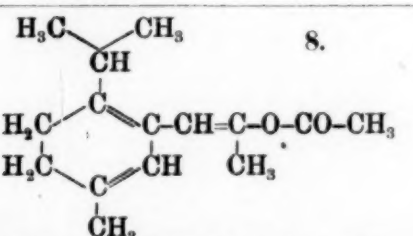
„normal"

7.



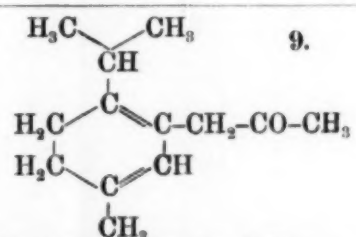
„normal"

8.



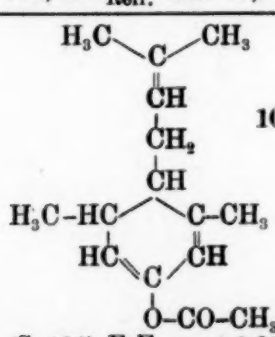
(S. 132) E $\Sigma_{Refr.}$ über +0,25 E $\Sigma_{Disp.}$ über +20%

9.



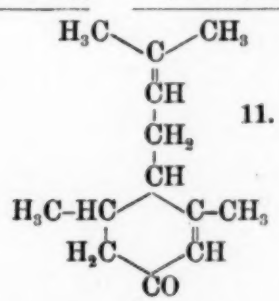
(S. 126) E $\Sigma_{Refr.}$ +0,25 E $\Sigma_{Disp.}$ +20 %

10.



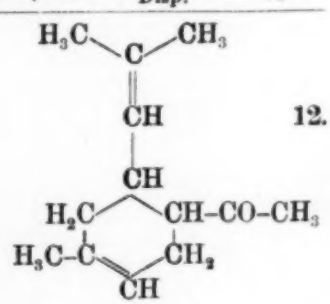
(S. 126) E $\Sigma_{Refr.}$ +0,25
E $\Sigma_{Disp.}$ +20%

11.



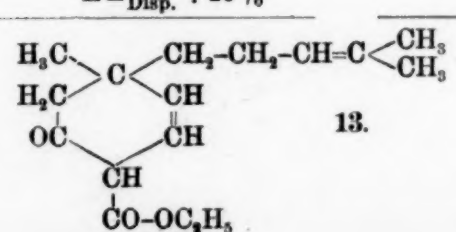
(S. 127) E $\Sigma_{Refr.}$ +0,85
E $\Sigma_{Disp.}$ +30–40%

12.



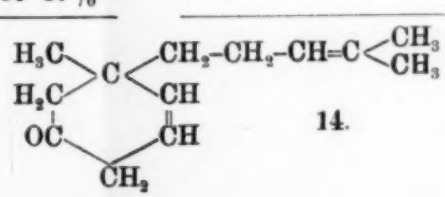
„normal"

13.



„normal"

14.



„normal"

PLATIN

in jedem Zustande, jedes Quantum
kauft stets zu höchsten Tagespreisen

Hermann Müller, Berlin C., Kaiserstr. 21

Kleine Mengen erbitte per Nachnahme

Garantiert reine Reagenzien.

Spezielle Reagenzlösungen, Indikatoren, Farbstoffe usw., für analytische und mikroskopische Zwecke,

Reagenz-Papiere Flüssigkeiten von bestimmten Brechungsexponenten,

überhaupt

alle Chemikalien für Analyse und Technik

liefert

E. de Haën Chemische Fabrik „List" G. m. b. H.
in **Seelze** bei Hannover.

Verlag von Johann Ambrosius Barth in Leipzig

Werkstoffe

Handwörterbuch der technischen Waren und ihrer Bestandteile

Unter Mitwirkung zahlreicher fachwissenschaftlicher Mitarbeiter herausgegeben von

Prof. Dr. Paul Krais

In 3 Bänden. Erster Band A—F
Mit über 270 Abbildungen im Text und auf 21 Tafeln
XII, 529 Seiten. 1921

Subskriptionspreis brosch. M. 90.—, geb. M. 115.—

Der Bezug des ersten Bandes verpflichtet zur Abnahme des ganzen Werkes. Der zweite und dritte Band, die das Werk abschließen, werden im Laufe des Jahres 1921 folgen. Sobald das Werk komplett vorliegt, erlischt der Subskriptionspreis. Es wird dann ein erhöhter Preis festgesetzt.

Nach dem Ausland Valuta-Aufschlag

Verlag von Johann Ambrosius Barth in Leipzig

Jahresbericht

über die Leistungen der chemischen Technologie für das Jahr 1920, 66. Jahrgang

Bearbeitet von

Prof. Dr. B. Rassow und Dr. Paul F. Schmidt

Jahrgang 1—25 von R. v. Wagner
Jahrgang 26—59 von Ferd. Fischer

1. Abt. Unorganischer Teil

XXXII, 672 Seiten mit 249 Abbildungen im Text. 1921

Preis brosch. M. 136.—, geb. M. 148.—

2. Abt. Organischer Teil

Erscheint in ungefähr dem gleichen Umfang wie Abt. 1

Preis brosch. M. 136.—, geb. M. 148.—

Nach dem Ausland Valuta-Aufschlag

Die Theorie der Allotropie

von

Dr. A. Smits

Professor an der Universität Amsterdam

XVI, 500 Seiten mit 239 Figuren im Text. 1921

Preis brosch. M. 100.—, geb. M. 110.—

Das Buch ist in erster Linie für den **Physikochemiker** und auch für den **Physiker** bestimmt, da die Aufstellung der Theorie, die an sich schon auf gewisse Gebiete der Physik hinübergreift, für den Physiker die Anregung zu Studien rein physikalischer Natur gibt. In zweiter Linie wendet sich das Buch an alle Forscher, die sich mit dem Studium der kristallisierten Phase beschäftigen, also auch an die **Mineralogen** und an die **Kristallographen.**

Nach dem Ausland Valuta-Aufschlag

Alleinige Inseratenannahme durch: Geisdorf & Pusch, Berlin SW. 48, Wilhelmstr. 28.

Metzger & Wittig, Leipzig.